



**SKRIPSI – TK141581**

**KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER  $\beta$ -  
CARYOPHYLLENE + ETHANOL + AIR DAN  $\beta$ -  
CARYOPHYLLENE + 1-OKTANOL + AIR PADA  
SUHU 303,15 K DAN TEKANAN ATMOSFERIK**

**Oleh :**

**Lettizia Kris Harjanto  
NRP 23 13 100 141**

**Maria Dominica Citta Nirmala Wibowo  
NRP 23 13 100 166**

**Dosen Pembimbing  
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.  
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001  
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.  
NIP. 1991 01 10 2015 04 2002**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA 2017**



**FINAL PROJECT-TK 141581**

**TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF  $\beta$ -  
CARYOPHYLLENE + ETHANOL + WATER AND  $\beta$ -  
CARYOPHYLLENE + 1-OCTANOL + WATER AT  
TEMPERATURE OF 303.15 K AND ATMOSPHERIC  
PRESSURE**

**Written By :  
Lettizia Kris Harjanto  
NRP 23 13 100 141**

**Maria Dominica Citta Nirmala Wibowo  
NRP 23 13 100 166**

**Advisors :  
Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.  
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001  
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.  
NIP. 1991 01 10 2015 04 2002**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA 2017**

## LEMBAR PENGESAHAN

### **“KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER $\beta$ - CARYOPHYLLENE + ETHANOL + AIR DAN $\beta$ - CARYOPHYLLENE + 1-OKTANOL + AIR PADA SUHU 303,15 K DAN TEKANAN ATMOSFERIK”**

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**Lettizia Kris Harjanto**

**NRP. 2313 100 141**

**Maria Dominica Citta Nirmala**

**NRP. 2313 100 166**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng.

..... (Pembimbing I)

2. Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.

..... (Pembimbing II)

3. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

..... (Penguji I)

4. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng.

..... (Penguji II)



# **KESETIMBANGAN CAIR-CAIR SISTEM TERNER $\beta$ -CARYOPHYLLENE + ETHANOL + AIR DAN $\beta$ -CARYOPHYLLENE + 1-OKTANOL + AIR PADA SUHU 303.15 K DAN TEKANAN ATMOSFERIK**

**Nama** : Lettizia Kris Harjanto (23 13 100 141)  
Maria Dominica Citta N.W. (23 13 100 166)  
**Departemen** : Teknik Kimia ITS  
**Pembimbing** : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng  
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.

## **ABSTRAK**

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data kesetimbangan cair-cair sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air yang diukur pada suhu 303.15 K. Peralatan yang digunakan adalah *equilibrium cell* 40 mL yang dilengkapi dengan jaket pemanas. Jaket pemanas dialiri air yang disirkulasi melalui *waterbath* untuk menjaga suhu kesetimbangan. Data kesetimbangan diperoleh dengan mengaduk campuran komponen murni tersebut selama 4 jam dan kemudian didiamkan selama 20 jam agar kondisi kesetimbangan tercapai. Masing-masing sampel diambil secara terpisah untuk dianalisa komposisinya sebagai komposisi kesetimbangan menggunakan *Gas Chromatography* dan metode titrasi reduksi-oksidasi. Dari eksperimen pada kedua sistem tersebut diperoleh diagram terner Treyball tipe II dari area dua fase. Data yang diperoleh dari masing-masing sistem dikorelasikan dengan persamaan NRTL dan UNIQUAC yang memberikan RMSD dari komposisi kesetimbangan masing-masing sebesar 1.1% dan 2.0% untuk sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan RMSD 1.1% dan 4.3% untuk sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air.

Berdasarkan kapabilitas antara Ethanol dan 1-Oktanol, didapatkan hasil bahwa pelarut yang lebih baik digunakan untuk melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene dari campuran  $\beta$ -Caryophyllene dan air adalah Ethanol.

**Kata kunci:** Kesetimbangan Liquid-liquid,  $\beta$ -Caryophyllene, Ethanol, 1-Oktanol, NRTL, UNIQUAC

# **TERNARY LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF $\beta$ -CARYOPHYLLENE + 1-OCTANOL + WATER AND $\beta$ -CARYOPHYLLENE + ETHANOL + WATER SYSTEMS AT TEMPERATURE OF 303.15 K AND ATMOSPHERIC PRESSURE**

**Name** : Lettizia Kris Harjanto (23 13 100 141)  
Maria Dominica Citta N.W. (23 13 100 166)  
**Departement** : Chemical Engineering ITS  
**Advisors** : Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng  
Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T.

## **ABSTRACT**

The liquid-liquid equilibrium (LLE) data of ternary  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Water and  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Octanol + Water was measured at temperature of 303.15 K. The equilibrium cell with 40 mL volume equipped with stirrer and water jacket thermostat connected with water bath to maintain equilibrium cell at constant temperature. The experiment was started by adding certain compositions of ternary mixture into equilibrium cell and stirred by magnetic stirrer for 4 hours, then it was allowed to settle for 20 hours in order to be completely separated into organic and aqueous phases. The compositions of each phase were analyzed using Gas Chromatography and reduction-oxidation titration.  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Water system exhibited Treyball type I phase behavior, and  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Octanol + Water system exhibited Treyball type II phase behavior. The experimental data were correlated using NRTL and UNIQUAC models giving RMSD between experimental and calculated compositions of 1.1% and 2.0% respectively, for the system of  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol +

Water and 1.1% and 4.3% respectively, for the system of  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Octanol + Water. Based on the solvent's capability between Ethanol and 1-Octanol, the solvent which gives the better result to recover  $\beta$ -Caryophyllene from the mixture of  $\beta$ -Caryophyllene and water is Ethanol.

**Keywords:** Liquid-liquid Equilibria,  $\beta$ -Caryophyllene, Ethanol, 1-Octanol, NRTL, UNIQUAC

## KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur kehadiran Tuhan Yesus Kristus karena berkat dan karunia-Nya yang telah memberi segala kemudahan dan kekuatan kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan penyusunan Skripsi ini yang berjudul **"Keseimbangan Cair-Cair Sistem Ternern  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanол + Air pada Suhu 303,15 K dan Tekanan Atmosferik"**.

Keberhasilan penulisan Skripsi ini tidak lepas dari dorongan dan bimbingan dari berbagai pihak. Untuk itu dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang setulus-tulusnya kepada :

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. selaku Dosen Pembimbing I dan Kepala Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
2. Ibu Rizky Tetrisyanda. S.T., M.T. selaku Dosen Pembimbing II Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS atas bimbingan, saran, dan motivasi yang diberikan.
3. Bapak Dr. Juwari, S.T., M.Eng., selaku Kepala Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
4. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., M.T. selaku Koordinator Program Studi S1 Jurusan Teknik Kimia.
5. Orang Tua dan keluarga kami yang telah banyak memberikan dukungan baik moral maupun spiritual.
6. Bapak Annas Wiguno S.T., M.T, Diana Rahmawati, Retno Kusuma Hesti, Rendra Panca Anugraha, Irwan Hidayatulloh, Maktum Muharja, dan David F.S yang telah banyak membantu selama proses praktikum dan penyusunan skripsi ini.



7. Yesaya, Embong, Ni Made, Kartika, Citra, Annisa, Fathia, Zuhdi, Laras, Dewi, Zizi, Rizal, Ato', Andika, Naomi, Shauma, dan Adrian atas dukungan dan hiburan yang diberikan selama di Laboratorium Termodinamika.
8. Semua pihak yang telah membantu penyelesaian proposal skripsi ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Semoga segala kebaikan dan dukungan yang telah diberikan mendapat balasan dari Tuhan Yesus Kristus. Penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun demi kesempurnaan dan untuk penelitian di masa yang akan datang.

Akhirnya semoga tugas akhir ini dapat memberikan kontribusi yang bermanfaat bagi Penulis dan Pembaca khususnya.

Surabaya, 4 Juli 2017

Penyusun

# DAFTAR ISI

ABSTRAK .....	iv
ABSTRACT .....	vi
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI .....	x
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR TABEL .....	xiv
BAB I PENDAHULUAN .....	1
I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Rumusan Masalah .....	5
I.3 Tujuan Penelitian .....	6
I.4 Manfaat Penelitian .....	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	9
II.1 Tinjauan Penelitian .....	9
II.2 $\beta$ -Caryophyllene .....	10
II.3 1-Oktanol .....	11
II.4 Ethanol.....	12
II.5 Kalium Permanganat.....	14
II.6 Kalium Dikromat .....	14
II.7 Asam Klorida.....	15
II.8 Natrium Hidroksida .....	16
II.9 Kesetimbangan Cair-Cair (LLE).....	17
II.10 Titration Reduksi-Oksidasi.....	20
II.11 Korelasi Koefisien Aktifitas Fase Cair .....	24
II.11.1 Persamaan NRTL (Non Random Two Liquid).....	24

II.11.2 Persamaan UNIQUAC.....	25
II.12 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Prediksi...	27
BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....	29
III.1 Peralatan Percobaan.....	29
III.2 Bahan yang Digunakan.....	31
III.3 Ruang Lingkup Penelitian .....	31
III.4 Prosedur Eksperimen.....	32
II.4.1 Eksperimen.....	32
II.4.2 Analisis Gas Chromatography.....	32
II.4.3 Analisis Titrasi Reduksi-Oksidasi .....	33
II.4.4 Korelasi Persamaan NRTL dan UNIQUAC.....	34
III.5 Diagram Alir Metodologi Penelitian .....	36
II.5.1 Diagram Alir Metode Penelitian.....	36
II.5.2 Diagram Blok Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter.....	38
BAB IV PEMBAHASAN .....	43
IV.1 Hasil Eksperimen .....	44
IV.2 Korelasi Parameter Biner .....	50
IV.3 Hasil Korelasi Komposisi Kestimbangan.....	53
IV.4 Kapabilitas Ethanol dan 1-Oktanol Sebagai Pelarut ....	64
BAB V KESIMPULAN .....	67
DAFTAR PUSTAKA.....	69
DAFTAR NOTASI .....	73
APPENDIKS .....	75
LAMPIRAN .....	107

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	Struktur Bangun $\beta$ -Caryophyllene .....	11
<b>Gambar II.2</b>	Struktur Bangun 1-Oktanol .....	11
<b>Gambar II.3</b>	Struktur Bangun Ethanol .....	13
<b>Gambar II.4</b>	Struktur Bangun $\text{KMnO}_4$ .....	14
<b>Gambar II.5</b>	Struktur Bangun $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	15
<b>Gambar II.6</b>	Struktur Bangun $\text{HCl}$ .....	16
<b>Gambar II.7</b>	Struktur Bangun $\text{NaOH}$ .....	17
<b>Gambar II.8</b>	Kesetimbangan Fase .....	19
<b>Gambar III.1</b>	Peralatan Eksperimen .....	30
<b>Gambar III.2</b>	Peralatan Analisis Titrasi .....	31
<b>Gambar III.3</b>	Diagram Alir Penelitian .....	36
<b>Gambar III.4</b>	Diagram Alir Titrasi Reduksi-Oksidasi .....	37
<b>Gambar III.5</b>	Fitting Parameter Interaksi dengan Menggunakan Persamaan NRTL .....	39
<b>Gambar III.6</b>	Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan UNIQUAC .....	40
<b>Gambar III.7</b>	Diagram Alir Perhitungan Komposisi Kesetimbangan .....	41
<b>Gambar IV.1</b>	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K ; (▪) Data Eksperimen ; — Tie Lines Eksperimen .....	46
<b>Gambar IV.2</b>	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K ; (▪) Data Eksperimen ; — Tie Lines Eksperimen .....	49
<b>Gambar IV.3</b>	Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K ;	

(▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line  
Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi NRTL..... 58

**Gambar IV.4** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  
 $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K;  
(▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line  
Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi UNIQUAC..... 58

**Gambar IV.5** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  
 $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15  
K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line  
Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi NRTL..... 59

**Gambar IV.6** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  
 $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15  
K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line  
Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi UNIQUAC..... 59

**Gambar IV.7** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  
 $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu  
303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line  
Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi NRTL..... 62

**Gambar IV.8** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  
 $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu  
303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line  
Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi UNIQUAC..... 62

**Gambar IV.9** Grafik Kapabilitas Ethanol, Tert-Butanol dan 1-  
Oktanol sebagai Pelarut terhadap  $\beta$ -Caryophyllene Hasil  
Eksperimen pada Suhu 303.15 K dalam Fase Organik ..... 65

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b> Properti $\beta$ -Caryophyllene .....	11
<b>Tabel II.2</b> Properti 1-Oktanol .....	12
<b>Tabel II.3</b> Properti Ethanol.....	13
<b>Tabel II.4</b> Properti $\text{KMnO}_4$ .....	14
<b>Tabel II.5</b> Properti $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .....	15
<b>Tabel II.6</b> Properti Asam Klorida.....	16
<b>Tabel II.7</b> Properti $\text{NaOH}$ .....	17
<b>Tabel IV.1</b> Data Kesenjangan Cair-Cair $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K .....	45
<b>Tabel IV.2</b> Data Kesenjangan Cair-Cair $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K Hasil Analisis dengan Titrasi .....	47
<b>Tabel IV.3</b> Data Kesenjangan Cair-Cair $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K .....	48
<b>Tabel IV.4</b> Grup Kontribusi untuk Perhitungan Parameter Struktural $r_i$ dan $q_i$ $\beta$ -Caryophyllene, Ethanol, 1-Oktanol dan Air .....	51
<b>Tabel IV.5</b> Parameter Struktural $r_i$ dan $q_i$ yang Digunakan pada Korelasi UNIQUAC .....	51
<b>Tabel IV.6</b> Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Ternary $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Temperatur 303.15 K.....	52
<b>Tabel IV.7</b> Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Ternary $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Temperatur 303.15 K .....	52

<b>Tabel IV.8</b> Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Terner $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan NRTL.....	54
<b>Tabel IV.9</b> Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Terner $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan UNIQUAC.....	55
<b>Tabel IV.10</b> Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Terner $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan NRTL.....	56
<b>Tabel IV.11</b> Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Terner $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan UNIQUAC.....	57
<b>Tabel IV.12</b> Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Terner $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan NRTL.....	61
<b>Tabel IV.13</b> Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Terner $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan UNIQUAC.....	61

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Minyak atsiri dikenal dengan minyak eteris (*essential oil* atau *volatile*) atau minyak mudah menguap. Minyak atsiri dapat dihasilkan dari berbagai tanaman, seperti akar, batang, ranting, daun, bunga, atau buah dan merupakan campuran dari senyawa-senyawa *volatile* yang dapat diperoleh dengan distilasi, pengepresan atau pun ekstraksi (Nurhaen et.al., 2016). Secara kimiawi, minyak atsiri tersusun dari campuran yang rumit berbagai senyawa dimana setiap senyawa biasanya membawa suatu aroma tertentu. Berdasarkan komposisi kandungan minyak atsiri, minyak ini dapat digolongkan dalam golongan senyawa organik terpena dan terpenoid yang bersifat larut dalam minyak.

Cengkeh (*Syzygium aromaticum*) adalah salah satu tumbuhan penghasil minyak atsiri yang banyak dibudidayakan di Indonesia. Kadar minyak dari pohon cengkeh yang terdapat pada bunga berkisar 10-20%, pada gagangnya sekitar 5-10% dan pada daun cengkeh sekitar 1-4% (Santoso et.al., 2012). Namun dari semua bagian cengkeh tersebut yang paling ekonomis adalah ekstrak bagian daunnya. Oleh karena itu, minyak daun cengkeh (*clover leaf oil*) menjadi jenis minyak cengkeh yang paling umum diperjual-belikan. Minyak cengkeh termasuk dalam golongan minyak atsiri fenol. Minyak ini diperoleh dari tanaman *Eugenia caryophyllata* atau *Syzigium caryophyllum* (famili *Myrtaceae*) yang umumnya diperoleh dengan cara ekstraksi dan distilasi dari bagian pada tanaman cengkeh (Pratiwi et.al., 2016).

Minyak cengkeh terdiri atas dua komposisi utama, yaitu eugenol sekitar 80-90% dan  $\beta$ -caryophyllene sekitar 10-20% (Muchalal dan Rahyu, 2002). Minyak cengkeh terdiri dari campuran hidrokarbon misalnya terpen, seskuiterpen, dan sebagainya; persenyawaan hidrokarbon beroksigen (*oxygenated hydrocarbon*) misalnya alkohol, ester, ether, keton, laktone, fenol,



fenol ether, dan sebagainya; dan sejumlah kecil residu tidak menguap misalnya parafin dan lilin.

Persenyawaan hidrokarbon beroksigen (nonterpen) tersebut merupakan penyebab utama bau wangi dalam minyak atsiri, sedangkan terpen dan seskuiterpen mudah mengalami proses oksidasi dan resinifikasi di bawah pengaruh cahaya dan udara atau pada kondisi penyimpanan yang kurang baik sehingga merusak bau serta menurunkan kelarutan minyak dalam alkohol. Oleh karena itu, penghilangan terpen akan meningkatkan kualitas minyak atsiri.  $\beta$ -caryophyllene termasuk dalam salah satu senyawa golongan terpen dengan kandungan sebesar 10% di dalam minyak atsiri (Ketaren, 1985).  $\beta$ -caryophyllene merupakan senyawa minyak berwarna kuning pucat dengan aroma khas di antara wangi cengkeh dan terpenin.

Untuk dapat memenuhi standar minyak atsiri di atas, maka perlu dilakukan proses pemisahan  $\beta$ -Caryophyllene dari minyak dengan deterpenasi. Deterpenasi merupakan teknik pemisahan minyak atsiri dengan terpen dengan menggunakan pelarut. Pelarut yang digunakan berupa pelarut organik seperti alkohol, hexan, eter, dan sebagainya. Proses pemisahan menggunakan prinsip perbedaan massa jenis minyak dengan terpen. Metode umum pemisahan atau pengurangan terpen yang digunakan yaitu destilasi bertingkat dalam kondisi vakum, ekstraksi secara selektif dengan menggunakan pelarut (cair-cair), dan kromatografi menggunakan gel silica. Metode yang paling banyak digunakan adalah ekstraksi, dimana pelarut yang digunakan adalah pelarut polar dan non polar dimana fraksi terpen akan terlarut dalam pelarut non polar dan fraksi terpen-o akan terlarut dalam pelarut polar (Sinuraya, 2013).

Ekstraksi merupakan metode pemisahan satu atau lebih senyawa yang diinginkan dari larutan atau padatan yang mengandung campuran senyawa-senyawa tersebut secara fisik ataupun kimiawi (Hunt, 1988). Pada proses tersebut padatan atau larutan akan berkontak dengan cairan pelarut sehingga padatan atau larutan yang lebih mudah berikatan dengan pelarut akan larut

dalam pelarut tersebut (Parker, 1994). Kelarutan suatu senyawa dalam pelarut tergantung dari gugus-gugus yang terikat pada pelarut tersebut. Pelarut yang mempunyai gugus hidroksil (alkohol) dan karbonil (keton) termasuk pelarut polar, sedangkan hidrokarbon termasuk pelarut non-polar. Senyawa yang polar akan larut dalam pelarut polar sedangkan senyawa non-polar hanya larut dalam pelarut non-polar.

Pada proses ekstraksi, pemilihan pelarut harus mempertimbangkan sifat dan karakteristiknya seperti polar, non polar, volatilitas, dan toksinitas. Penggunaan pelarut dalam ekstraksi dapat menggunakan n-Hexane dan Kloroform dalam industri namun dalam hal ini industri kedepan akan menggunakan produk seperti alkohol dan H<sub>2</sub>O sebagai pelarut khususnya industri makanan, kosmetik, farmasi dan parfum karena zat ini larut dalam satu larutan namun tidak larut dalam zat lainnya dan memiliki kelarutan yang besar terhadap suatu zat (Chafer *et al.*, 2004). Penggunaan alkohol sebagai pelarut untuk ekstraksi memiliki beberapa keunggulan, diantaranya (1) alkohol memiliki kelarutan yang tinggi dalam H<sub>2</sub>O; (2) tidak beracun; (3) meningkatkan aroma pada campuran; (4) reaksi oksidasi direduksi dengan adanya alkohol; (5) pelarut alkohol encer bersifat selektif yaitu dapat melarutkan eugenol, tetapi tidak dapat melarutkan terpene (Chafer *et al.*, 2005)..

Oleh karena itu, penelitian dilanjutkan untuk memanfaatkan jenis alkohol lain yang lebih menguntungkan untuk digunakan sebagai pelarut, yaitu 1-oktanol dimana alkohol 1-oktanol dengan air merupakan pasangan pelarut yang tidak mudah bercampur (*immiscible*). Selain itu, 1-oktanol menguap secara cepat dengan *rate* penguapan 0.007 dan relative tidak beracun, sehingga baik untuk digunakan sebagai pelarut khususnya untuk melarutkan minyak. 1-oktanol merupakan alkohol dengan rantai panjang yang dalam penelitian sebelumnya (Selin, *et.al.*, 2008) telah menghasilkan korelasi data kesetimbangan yang cukup baik untuk sistem terner senyawa asam laktat. Hal ini disebabkan karena kelarutan air dalam

alkohol akan menurun seiring dengan semakin panjangnya rantai karbon, sehingga bila dibandingkan dengan nonanol dan dekanol, air memiliki kelarutan terbesar pada oktanol.

Digunakan pula pelarut ethanol untuk melihat apakah hasil eksperimen dapat dianalisis menggunakan metode titrasi. Hal ini dilakukan dengan tujuan untuk mencari cara alternatif dalam menentukan kadar  $\beta$ -caryophyllene dan ethanol, karena ethanol merupakan pelarut yang sering digunakan dan telah umum ditentukan kadarnya menggunakan titrasi, sehingga metode ini diharapkan dapat dilakukan dengan baik.

$\beta$ -Caryophyllene merupakan senyawa yang bersifat non-polar. Pemilihan pelarut berupa Ethanol dan 1-oktanol dipilih untuk melihat perbandingan antara pelarut dengan rantai hidrokarbon yang pendek, yaitu ethanol, dan rantai hidrokarbon yang lebih panjang, yaitu 1-oktanol. Rantai hidrokarbon yang cukup panjang mempengaruhi sifat hidrofil dan hidrofob suatu alkohol, dimana makin panjang bagian hidrokarbon maka makin rendah kelarutan alkohol dalam air. Bila rantai hidrokarbon makin panjang, sifat hidrofob (menolak molekul-molekul air) dapat mengalahkan sifat hidrofil (menyukai air), sehingga semakin non-polar sifat alkohol tersebut. Selain itu, bagian hidrokarbon dari alkohol bersifat non-polar, dan bagian  $-OH$  dari alkohol bersifat polar, sehingga keterikatan alkohol tersebut pada senyawa polar atau non-polar tergantung pada panjangnya bagian hidrokarbon. Setiap alkohol memiliki bagian hidrokarbon, sehingga dapat berinteraksi dan terikat dengan senyawa non-polar, maka setiap alkohol memiliki kemampuan untuk mengikat senyawa non-polar, akan tetapi kemampuan ini tetap bergantung pada kekuatan  $-OH$  pada masing-masing alkohol (Fessenden dan Fessenden, 1986). Untuk itu, penggunaan ethanol dan 1-oktanol ini diharapkan dapat melihat seberapa besar pengaruh panjang rantai hidrokarbon pada kemampuan mengikat senyawa non-polar yaitu  $\beta$ -Caryophyllene.

Pada proses ekstraksi, property termodinamika berupa data kesetimbangan fase sistem cair-cair diperlukan untuk

mendesain peralatan proses pemisahan. Kesetimbangan merupakan kondisi statis dimana secara makroskopis tidak ada perubahan property sistem terhadap waktu. Bila fase-fase tersebut tidak berada dalam kesetimbangan maka akan terjadi transfer massa antar fase dimana laju transfer masing-masing komponen bergantung pada driving force, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu kesetimbangan. Maka dengan mengetahui data-data kesetimbangan, laju transfer massa komponen yang akan dipisahkan dan batasan-batasan operasi pemisahan suatu fluida dapat ditentukan.

Hingga saat ini ketersediaan data kesetimbangan masih terbatas, baik untuk jenis sistem fluida maupun rentang operasinya. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dilakukan upaya mendapatkan data secara eksperimen dengan mengkorelasikan persamaan UNIQUAC dan NRTL sehingga diperoleh data – data kesetimbangan. Dengan adanya data kesetimbangan ini maka diharapkan dapat menjadi dasar perancangan alat ekstraksi sehingga di kemudian hari Indonesia dapat menciptakan teknologi berdaya saing tinggi untuk mengolah minyak cengkeh menjadi senyawa turunannya untuk memenuhi kebutuhan industri dalam negeri dan serta menjadi *decision maker* perdagangan minyak cengkeh internasional bersama sumber daya alamnya yang melimpah.

## **I.2 Rumusan Masalah**

Dari latar belakang dijelaskan bahwa  $\beta$ -Caryophyllene merupakan senyawa yang bersifat non-polar. Pemilihan pelarut berupa ethanol dan 1-oktanol dipilih untuk melihat perbandingan antara pelarut dengan rantai hidrokarbon yang pendek, yaitu Ethanol, dan rantai hidrokarbon yang lebih panjang, yaitu 1-oktanol. Bagian hidrokarbon dari alkohol bersifat non-polar, dan bagian –OH dari alkohol bersifat polar, sehingga keterikatan alkohol tersebut pada senyawa polar atau non-polar tergantung pada panjangnya bagian hidrokarbon. Setiap alkohol memiliki bagian hidrokarbon, sehingga dapat berinteraksi dan terikat dengan senyawa non-polar, maka setiap alkohol memiliki

kemampuan untuk mengikat senyawa non-polar, akan tetapi kemampuan ini tetap bergantung pada kekuatan -OH pada masing-masing alkohol. Untuk itu, penggunaan ethanol dan 1-oktanol ini diharapkan dapat melihat seberapa besar pengaruh panjang rantai hidrokarbon pada kemampuan mengikat senyawa non-polar yaitu  $\beta$ -Caryophyllene. Selain itu, belum ada data yang menyediakan kesetimbangan cair-cair sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + 1-oktanol + air. Oleh karena itu, penelitian ini diharapkan mampu menghasilkan data kesetimbangan fase isothermal LLE untuk campuran sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + 1-oktanol + air yang dapat digunakan sebagai acuan dalam proses ekstraksi dan memperoleh pelarut alkohol yang baik yang digunakan dalam ekstraksi untuk meningkatkan kemurnian dari  $\beta$ -Caryophyllene. Selain itu, perlu dilakukan metode alternatif untuk menganalisis kadar yang berada dalam sistem terner, salah satunya dengan metode titrasi. Ethanol merupakan salah satu pelarut yang telah umum ditentukan kadarnya menggunakan metode titrasi. Oleh karena itu, dilakukan pula penelitian untuk campuran sistem  $\beta$ -caryophyllene + ethanol + air untuk dapat dianalisis dengan menggunakan metode titrasi. Dalam penelitian ini dilakukan eksperimen untuk mendapatkan data kesetimbangan sistem terner pada suhu 303.15 K dan dikorelasikan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

### **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun penelitian ini bertujuan untuk :

1. Memperoleh data kesetimbangan cair-cair (LLE) dari eksperimen untuk sistem terner  $\beta$ -caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada temperatur 303.15 K.
2. Membandingkan kapabilitas ethanol dan 1-oktanol sebagai pelarut untuk melarutkan  $\beta$ -caryophyllene secara optimum
3. Mengkorelasikan data yang diperoleh dengan model persamaan NRTL dan UNIQUAC.

#### **I.4 Manfaat Penelitian**

Hasil penelitian berupa data kesetimbangan cair-cair sistem terner  $\beta$ -caryophyllene + ethanol + air dan  $\beta$ -caryophyllene + 1-oktanol + air ini dapat digunakan sebagai acuan penelitian selanjutnya untuk sistem quaterner yang dapat digunakan untuk mengembangkan proses ekstraksi  $\beta$ -caryophyllene dari minyak atsiri (campuran eugenol dan  $\beta$ -caryophyllene) sebagai acuan pada perancangan kolom ekstraksi minyak atsiri pada dunia industri. Selain itu, hasil analisis sistem terner  $\beta$ -caryophyllene + ethanol + air yang dilakukan dengan metode titrasi dapat menjadi acuan penelitian selanjutnya untuk sistem terner dengan pelarut alkohol lainnya maupun sistem quaterner yang akan menganalisis dengan metode titrasi.

**( Halaman ini sengaja dikosongkan )**

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1 Tinjauan Penelitian**

Berikut ini merupakan beberapa penelitian yang pernah dilakukan dengan tema kesetimbangan cair-cair diantaranya yaitu :

1. Chafer, et al. (2005) melakukan eksperimen untuk memprediksi komposisi kesetimbangan cair-cair sistem terner linalool+etanol+air pada rentang temperatur 293.15 K – 323.15 K pada tekanan atmosferik.
2. Wenqiang, et al. (2007) melakukan eksperimen untuk membandingkan metode ekstraksi minyak cengkeh dengan karbon dioksida superkritis dan metode ekstraksi lainnya.
3. Li dan Tamura (2008) melakukan eksperimen kesetimbangan liquid-liquid untuk air + terpene + 1-propanol atau 1-butanol pada temperature 298.15 K.
4. Goto, et al. (2009) melakukan eksperimen mengenai fraksinasi minyak yuzu dengan menggunakan kolom ekstraksi CO<sub>2</sub> superkritis.
5. Kuswandi, et al. (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair untuk  $\beta$ -caryophyllene + ethanol + air pada rentang temperatur antara 303-323 K. Parameter kesetimbangan yang digunakan yaitu persamaan UNIQUAC dan NRTL.
6. Winkelman, et al. (2009) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan cair-cair biner, terner dan quartener dalam campuran 1-butanol, asam oleat, air dan n-heptan.
7. Selin, et al. (2008) melakukan eksperimen untuk memprediksi kesetimbangan system terner air + asam laktak + alcohol (oktanol, nonanol, dan dekanol) pada temperature 298.15 K



## II.2 $\beta$ -Caryophyllene

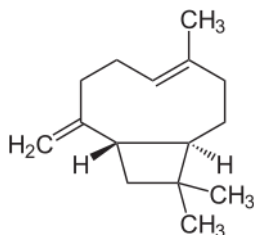
$\beta$ -Caryophyllene ( $C_{15}H_{24}$ ) atau biasa disebut dengan kariofilena merupakan senyawa seskueterpena alami dan unsur dari minyak atsiri terutama minyak daun cengkeh, minyak dari batang dan bunga *Syzygium aromaticum* (cengkeh) yang merupakan bunga khas dari pulau Maluku (Ghelardini, 2001). Cengkeh biasa digunakan sebagai rempah dan di hasilkan di Indonesia, India, Madagaskar, Zanzibar, Pakistan, dan Srilanka. Senyawa seskueterpena terbanyak terdapat dalam minyak daun cengkeh dengan kadar mencapai 10%.  $\beta$ -Caryophyllene ini merupakan zat kimia yang volatil, memiliki warna bening hingga kekuningan, memiliki rasa pedas dan aroma khas.

$\beta$ -Caryophyllene banyak ditemukan sebagai campuran pada isocaryophyllene dan  $\alpha$ -humulene ( $\alpha$ -caryophyllene), sebuah isomer cincin terbuka.  $\beta$ -Caryophyllene didapatkan dari banyak sumber dan dengan komposisi sebagai berikut : pada marijuana dan tanaman ganja 3,8 – 37,5% (Gertsch, 2008), jintan hitam 7.8 % (Singh, 2006), cengkeh 1,7 % - 19,5 % (Ghelardini, 2001), bunga kenanga 3.1 % - 10,7 %, oregano 4.9% - 15.7% (Calvo, 2009), Lavender 4,62 % (Prashar, 2004), rosemary 0.1 – 8.3% (Jamshidi, 2009).

Pada umumnya  $\beta$ -Caryophyllene dapat digunakan sebagai obat karena memiliki zat anti inflamasi dan efek anestasi lokal (Martin et al, 1993; Tambe et al, 1996) dan potensi anti kanker (Kubo et al, 1996).

$\beta$ -Caryophyllene atau senyawa turunannya dapat digunakan sebagai pemikat kumbang jantan (*Collops vittatus*), bahan kosmetik, bahan dasar membuat antibiotik, anti karsinogenik, anti bakteri karies gigi, anti jerawat, insektisida biologi, dan penghambat tumbuhnya tanaman patogen (*Botrytis cinerea*) (Nagar, 2000).

Identifikasi bahaya dari  $\beta$ -Caryophyllene adalah dapat menyebabkan iritasi pada kulit, berbahaya, menyebabkan kerusakan paru-paru apabila tertelan (MSDS  $\beta$ -Caryophyllene).



**Gambar II. 1** Struktur Bangun  $\beta$ -Caryophyllene

**Tabel II. 1** Properti  $\beta$ -Caryophyllene

Formula	$C_{15}H_{24}$
Berat Molekul	204.36 g/mol
Berat Jenis	0.9052 g/ml
Titik Didih	268 °C
Bentuk	Cair
Warna	Tidak Berwarna hingga kuning pucat
Flash Point	114 °C

Sumber : PT. Indesso Aroma

### II.3 1-Oktanol

1-Oktanol adalah cairan tidak berwarna, agak kental yang biasa digunakan sebagai bahan anti-foaming yang mencegah terbentuknya *foam* pada proses industri liquid. 1-oktanol juga biasa digunakan sebagai pelarut untuk pelindung, *wax*, dan minyak, serta sebagai bahan baku sebagai *plasticizers*.



**Gambar II. 2** Struktur Bangun 1-Oktanol

**Tabel II. 2** Properti 1-Oktanol

Berat molekul	130.231 gr/gmol
Rumus molekul	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O atau
Nama lain	n Oktanol, n-Oktanol, n Octyl Alkohol, n-Octyl Alkohol
Titik leleh	-16 °C
Titik didih	195 °C
Density	0.824 g/cm <sup>3</sup>
Tekanan Uap	0.0794 mmHg (25 °C)
Flash Point	81 °C
Autoignition temperature	253 °C
Solubilitas pada air	<i>Immiscible</i>

Sumber : *PubChem Compound USA*

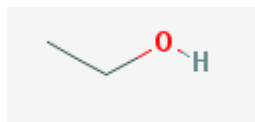
Oktanol secara alami muncul pada bentuk ester pada minyak essensial. Oktanol juga merupakan salah satu dari banyak komponen turunan dari tembakau. Oktanol merupakan cairan tidak berwarna yang memiliki bau menusuk, tidak dapat larut dalam air dan mengapung didalam air. Selain sebagai bahan anti-foaming, oktanol juga diproduksi untuk bahan sintesis ester yang digunakan sebagai pelopor untuk pembuatan parfum dan pewarna. Selain itu oktanol juga digunakan untuk mengevaluasi kemampuan suatu komponen untuk terurai dalam lemak dan minyak pada suatu produk farmasi.

1-Oktanol ini mampu mengiritasi mata dan sistem pernafasan. Bila 1-oktanol tertelan mampu menyebabkan radang pernafasan.

## **II.4 Ethanol**

Ethanol adalah cairan yang bening dan tidak berwarna yang dapat dengan cepat diserap dari saluran pencernaan dan didistribusikan ke tubuh manusia. Ethanol sering digunakan sebagai pelarut dan pengawet dalam persediaan farmasi sebagai

bahan utama minuman beralkohol. Ethanol telah digunakan secara luas sebagai pelarut yang ditujukan untuk kontak atau konsumsi manusia, termasuk aroma, perasa, pewarna dan obat-obatan. Ethanol memiliki efek depresif pada sistem saraf pusat dan dianggap sebagai obat. Kadar kurang dari 0.1% dapat menyebabkan keracunan, dan kadar 0.3-0.4% dapat menyebabkan ketidaksadaran.



**Gambar II. 3** Struktur Bangun Ethanol

**Tabel II. 3** Properti Ethanol

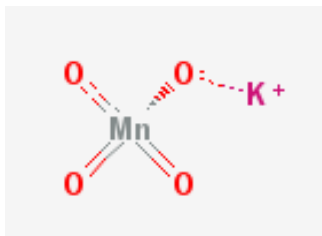
Berat molekul	46.069 gr/gmol
Rumus molekul	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O atau
Nama molekul	Ethanol
Titik leleh	-114.14 °C
Titik didih	78.29 °C
Density	0.7893 g/cm <sup>3</sup>
Flash Point	13 °C
Solubilitas pada air	Larut sempurna

Sumber: *PubChem NCBI USA*

Secara industry, ethanol diproduksi baik sebagai petrokimia, melalui hidrasi etilen, dan secara biologis, dengan fermentasi gula dengan ragi. Alkohol absolut atau alkohol anhidrat mengacu pada etanol murni. Yang mengandung tidak lebih dari 1 air. Alkohol absolut tidak ditujukan untuk konsumsi manusia karena mengandung sejumlah racun benzene (digunakan untuk menghilangkan air dengan distilasi azeotropik). Umumnya ethanol absolut atau murni digunakan sebagai pelarut untuk pengaturan lab dan industri dimana air akan mengganggu reaksi yang diinginkan.

## II.5 Kalium Permanganat

$\text{KMnO}_4$  atau kalium permanganate adalah sebuah padatan kristal berwarna keunguan.  $\text{KMnO}_4$  tidak dapat terbakar namun dapat mempercepat pembakaran bahan yang mudah terbakar. Jika bahan mudah terbakar dibagi rata dapat memungkinkan campuran bersifat eksplosif. Kontak  $\text{KMnO}_4$  dengan bahan cair mudah terbakar dapat menyebabkan pembakaran spontan. Kontak dengan asam sulfat dapat menyebabkan kebakaran atau ledakan.  $\text{KMnO}_4$  digunakan untuk membuat bahan kimia lain dan sebagai desinfektan.



**Gambar II. 4** Struktur Bangun  $\text{KMnO}_4$

**Tabel II. 4** Properti  $\text{KMnO}_4$

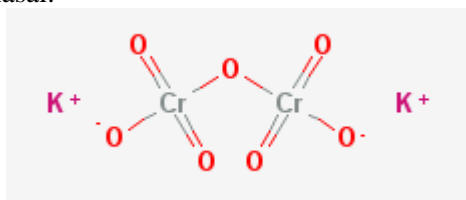
Berat molekul	158.034 gr/gmol
Rumus molekul	$\text{KMnO}_4$ atau
Nama lain	Potassium permanganate, Chameleon mineral, kristal condy, hiperangan
Titik leleh	240 °C
Density	2.703 g/cm <sup>3</sup>
Solubilitas pada air	6.4 g/100 mL pada 20°C

Sumber: *PubChem NCBI USA*

## II.6 Kalium Dikromat

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  atau kalium dikromat adalah senyawa berwarna oranye ke merah, kristal, anorganik yang mengeluarkan asap kromium beracun pada saat pemanasan. Kalium dikromat sangat

korosif dan merupakan zat pengoksidasi kuat. Bahan ini digunakan dalam pengawetan kayu, dalam pembuatan pigmen dan proses fotomekanik, namun telah digantikan oleh natrium dikromat.  $K_2Cr_2O_7$  mempengaruhi saluran pernafasan yang menyebabkan ulserasi, sesak napas, bronkitis, pneumonia dan asma namun juga dapat mempengaruhi saluran pencernaan, hati, ginjal dan sistem kekebalan tubuh.  $K_2Cr_2O_7$  merupakan zat karsinogenik bagi manusia yang dikenal dan dikaitkan dengan peningkatan resiko pengembangan kanker paru-paru dan kanker rongga sinonasal.



**Gambar II. 5** Struktur Bangun  $K_2Cr_2O_7$

**Tabel II. 5** Properti  $K_2Cr_2O_7$

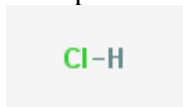
Berat molekul	294.185 gr/gmol
Rumus molekul	$K_2Cr_2O_7$ atau
Nama lain	Potassium dikromat, potassium bikromat, dipotassium dikromat
Titik leleh	398 °C
Titik didih	500 °C
Density	2.676 g/cm <sup>3</sup>
Solubilitas pada air	4.9 g/100mL pada 20°C

Sumber: *PubChem NCBI USA*

## II.7 Asam Klorida

HCl atau asam klorida adalah larutan gas hidrogen klorida (berair). Asam ini merupakan asam kuat, komponen utama asam lambung dan penggunaan industri yang luas. Asam

klorida harus ditangani dengan tindakan pencegahan keamanan yang tepat karena cairan ini sangat korosif. HCl merupakan gas beracun yang sangat korosif yang membentuk uap putih saat bersentuhan dengan kelembaban. Asap ini terdiri dari asam klorida yang terbentuk saat HCl larut dalam air. Inhalasi asap dapat menyebabkan batuk, tersedak, radang hidung, tenggorokan dan saluran pernapasan bagian atas, dan pada kasus yang parah, edema paru, kegagalan sistem peredaran darah, dan kematian. Kontak kulit bisa menyebabkan kemerahan, nyeri, dan luka bakar pada kulit yang parah. HCl dapat menyebabkan luka bakar parah pada mata dan kerusakan mata permanen.



**Gambar II. 6** Struktur Bangun HCl

**Tabel II. 6** Properti Asam Klorida

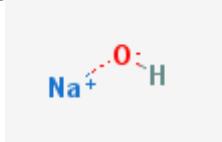
Berat molekul	36.458 gr/gmol
Rumus molekul	HCl atau
Nama lain	Asam klorida, hydrochloric acid
Titik leleh	-30 °C
Titik didih	61 °C
Density	1.179 g/cm <sup>3</sup>
Tekanan Uap	14.5 kPa (25 °C)

Sumber: *PubChem NCBI USA*

## II.8 Natrium Hidroksida

NaOH atau natrium hidroksida, pada suhu kamar adalah padatan tak berwarna kristal putih yang menyerap kelembaban dari udara. Bila dilarutkan dalam air atau dinetralkan dengan asam, NaOH membebaskan panas yang besar yang mungkin cukup untuk menyalakan bahan yang mudah terbakar. NaOH sangat korosif. NaOH umumnya digunakan dalam bentuk solid

atau 50% larutan. NaOH digunakan untuk memproduksi sabun, rayon, kertas, bahan peledak, bahan pewarna dan produk minyak bumi. Bahan ini juga digunakan dalam pengolahan kain katun, pencucian dan pemutihan, pembersihan dan pengolahan logam, pelapis oksida, lempeng listrik dan ekstraksi elektrolitik.



**Gambar II. 7** Struktur Bangun NaOH

**Tabel II. 7** Properti NaOH

Berat molekul	39.9971 gr/gmol
Rumus molekul	NaOH atau
Nama lain	Soda kaustik, sodium hidroksida
Titik leleh	318 °C
Titik didih	1390 °C
Density	2.1 g/cm <sup>3</sup>
Kebasaan(pK <sub>b</sub> )	-2.43
Solubilitas pada air	111 g/100 mL pada 20°C

Sumber: *PubChem NCBI USA*

## II.9 Kesetimbangan Cair-Cair (LLE)

Beberapa larutan memiliki sifat terlarut sebagian dan beberapa lainnya tidak saling larut. Fenomena larutan yang terlarut sebagian diamati tidak hanya pada sistem campuran biner saja tetapi pada campuran terner bahkan lebih. Fenomena larutan yang terlarut sebagian dikenal juga sebagai pemisahan fase. Kriteria termodinamika yang mengindikasikan pemisahan fase dipahami dengan baik terlepas dari jumlah komponen, tetapi kebanyakan masih terbatas pada sistem biner saja. Analisis kestabilan pada sistem biner menjelaskan bahwa pemisahan fase terjadi ketika :



$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1}\right) + \left(\frac{1}{x_2}\right) < 0 \quad (2.1)$$

Dimana  $G^E$  adalah *molar excess Gibbs energy* dari campuran biner. Untuk mengilustrasikan persamaan (2.1) dengan mempertimbangkan kasus yang paling sederhana, maka :

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (2.2)$$

A adalah koefisien empirik karakteristik campuran biner. Dengan mensubstitusi persamaan 2 ke persamaan 1, didapatkan kesimpulan bahwa pemisahan fase terjadi ketika :

$$A > 2RT \quad (2.3)$$

Dengan kata lain apabila  $A < 2RT$  maka dua komponen tersebut merupakan campuran yang saling larut, dan hanya terbentuk satu fase. Sedangkan apabila  $A > 2RT$  maka terbentuk dua fase karena dua komponen tersebut merupakan campuran yang terlarut sebagian (Poling *et al*, 2001).

Sejumlah proses pemisahan yang penting dalam industri seperti absorpsi, ekstraksi, dan distilasi merupakan proses kontak dua fase. Bila fase-fase tersebut tidak berada dalam kesetimbangan maka akan terjadi transfer massa antar fase. Pada proses transfer massa, Laju transfer masing-masing komponen tergantung dari *driving force*, dalam hal ini adalah besarnya penyimpangan sistem dari suatu kesetimbangan. Dengan demikian dalam penentuan laju transfer massa memerlukan data kesetimbangan dari sistem tersebut. Kesetimbangan merupakan kondisi statis di mana secara makroskopis tidak ada perubahan property sistem terhadap waktu.

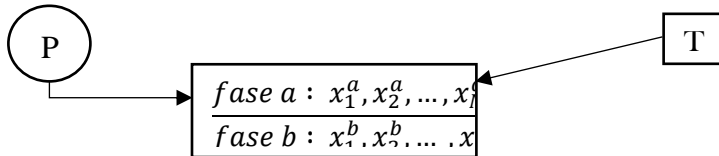
Kesetimbangan termodinamika merupakan terdistribusinya komponen dalam semua fase pada harga potensial kimia ( $\mu$ ) tertentu sehingga terjadi kesamaan potensial kimia masing-masing komponen dalam semua fase yang berada dalam kesetimbangan. Untuk sistem yang membentuk dua fase, misalkan fase a dan fase b, maka harus memenuhi 3 kriteria kesetimbangan termodinamika, yaitu :

$$1. \quad \text{Kriteria I} \quad : T^a = T^b \quad (2.4)$$

$$2. \quad \text{Kriteria II} \quad : P^a = P^b \quad (2.5)$$

3. Kriteria III :  $\mu^a = \mu^b$ ,  $i = 1,2,3, \dots$  (2.6)

Berikut ini ditinjau suatu sistem tertutup yang terdiri dari 2 fase dalam kesetimbangan. Di dalam sistem tertutup ini, tiap fase merupakan sistem terbuka satu sama lain sehingga proses perpindahan massa antar fase dapat terjadi secara bebas.



**Gambar II. 8** Kesetimbangan Fase

Namun, tidak semua sistem memiliki kesamaan potensial kimia pada temperatur dan tekanan tertentu pada kondisi kesetimbangan yang sebenarnya. Kriteria III atau yang disebut juga kriteria isoaktivasi, hanya merupakan syarat perlu (*necessary condition*) dan bukan syarat cukup (*sufficient condition*) bagi kesetimbangan mengingat bahwa kesamaan potensial tidak selalu terjadi pada kondisi kesetimbangan. Kondisi kesetimbangan yang sebenarnya terjadi jika dan hanya jika energi Gibbs pencampuran (*Gibbs energy of mixing*),  $\Delta_m G$  atau  $\Delta G$  memiliki nilai minimum (Wibawa, 2012).

Kriteria potensial kimia dapat dituliskan dalam bentuk fugasitas maupun aktivitas, dimana aktivitas fase cair di fase a (disebut fase ekstrak) sama dengan aktivitas fase cair di fase b (disebut fase rafinat).

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \quad (2.7)$$

$$(\gamma_i x_i)^a = (\gamma_i x_i)^b \quad i = 1,2,3,\dots \quad (2.8)$$

Di mana  $i$  merupakan komponen spesifik dari campuran.

Perhitungan kesetimbangan fase pada dasarnya bertujuan untuk menentukan komposisi setiap komponen dalam fase-fase kesetimbangan. Seperti yang telah dinyatakan di atas, pada kondisi kesetimbangan harga  $\Delta G$  sistem mencapai minimum. Dalam perhitungan, kondisi  $\Delta G$  lebih mudah dinyatakan dalam bentuk tak berdimensi,  $(\Delta G/RT)$  karena bisa dihubungkan

langsung dengan besaran tak berdimensi energy gibbs eksek, ( $G^E/RT$ ) menurut hubungan :

$$\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) = \left(\frac{G^E}{RT}\right) + \sum x_i \ln x_i \quad (2.9)$$

Suku ( $\Delta G/RT$ ) memiliki hubungan secara langsung dengan temperatur, komposisi, dan koefisien aktivitas. Ekspresi yang menghubungkan ( $\Delta G/RT$ ) dengan komposisi kesetimbangan khususnya LLE dapat dirumuskan dalam berbagai model persamaan antara lain NRTL dan UNIQUAC, yang masing-masing mempunyai parameter sendiri. Kedua model persamaan tersebut dapat diaplikasikan untuk sistem biner, terner, atau yang lebih tinggi.

$$(\gamma_1 x_1)^a = (\gamma_1 x_1)^b \quad (2.10.a)$$

$$(\gamma_2 x_2)^a = (\gamma_2 x_2)^b \quad (2.10.b)$$

$$(\gamma_3 x_3)^a = (\gamma_3 x_3)^b \quad (2.10.c)$$

Kesetimbangan cair-cair (LLE) jauh lebih peka terhadap perubahan kecil koefisien aktivitas daripada kesetimbangan uap cair (VLE) karena pada kesetimbangan cair-cair, koefisien aktivitas dominan. Ketidaktekelitian kecil pada koefisien aktivitas akan menimbulkan kesalahan besar. Pengaruh perubahan temperatur dalam rentang kecil pada LLE dapat diabaikan. Sedangkan pada VLE, pengaruh temperatur sangat besar. Faktor tekanan memiliki pengaruh yang sangat kecil pada LLE dalam kondisi moderat (Poling *et al*, 2001).

## II.10 Titrasi Reduksi-Oksidasi

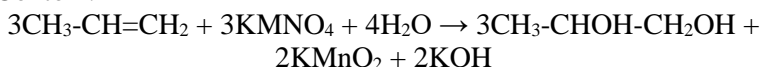
Titration merupakan suatu proses analisis dimana suatu volum larutan standard ditambahkan ke dalam larutan dengan tujuan mengetahui komponen yang tidak dikenal. Larutan standard adalah larutan yang konsentrasinya sudah diketahui secara pasti. Berdasarkan kemurniannya larutan standard dibedakan menjadi larutan standard primer dan larutan standard sekunder. Larutan standard primer adalah larutan standard yang dipersiapkan dengan menimbang dan melarutkan suatu zat tertentu dengan kemurnian tinggi (konsentrasi diketahui dari

massa – volum larutan). Larutan standard sekunder adalah larutan standard yang dipersiapkan dengan menimbang dan melarutkan suatu zat tertentu dengan kemurnian relative rendah sehingga konsentrasi diketahui dari hasil standardisasi (Day dan Underwood, 1999).

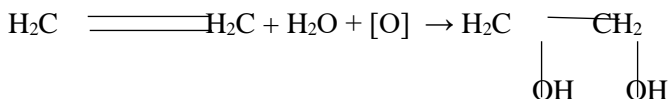
Kesalahan titrasi merupakan kesalahan yang terjadi bila titik akhir titrasi tidak tepat sama dengan titik ekivalen ( $\leq 0.1\%$ ), disebabkan ada kelebihan titran, indicator bereaksi dengan analit, atau indicator bereaksi dengan titran, diatasi dengan titrasi larutan blanko. Larutan blanko larutan yang terdiri atas semua pereaksi kecuali analit. Untuk mengetahui titik ekivalen secara eksperimen biasanya dibuat kurva titrasi yaitu kurva yang menyatakan hubungan antara  $-\log [H^+]$  atau  $-\log [X^-]$  atau  $-\log [Ag^+]$  atau E (volt) terhadap volum (Haryadi, 1990).

Alkena dapat dioksidasi oleh ion permanganate ( $MnO_4^-$ ) dan membentuk glikol, yaitu senyawa yang mempunyai dua gugus hidroksil yang terikat pada dua atom karbon yang berdampingan.

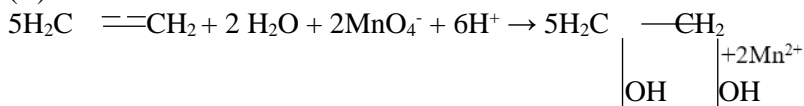
Contoh :



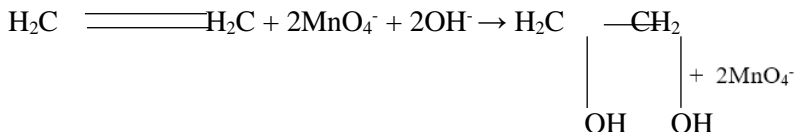
Ion-ion manganat (VII) merupakan agen pengoksidasi yang kuat, dan etana dioksidasi menjadi etana-1,2glikol. Jika persamaan reaksinya ditinjau murni dari sudut pandang reaksi organic, maka dapat dituliskan:



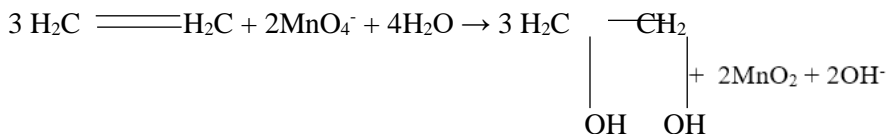
Persamaan reaksi tergantung pada kondisi reaksi. Pada kondisi asam, ion manganat (VII) direduksi menjadi ion-ion manganat (II):



Pada kondisi basa, ion-ion manganat (VII) pertama-tama direduksi hingga menjadi ion-ion manganat (VI) yang berwarna hijau sesuai dengan persamaan berikut:

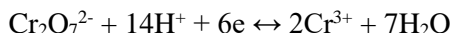


dan selanjutnya direduksi menjadi padatan mangan(IV) oksida yang berwarna coklat gelap (mangan oksida):



Reaksi yang terakhir ini juga merupakan reaksi yang akan terjadi apabila reaksi berlangsung pada kondisi netral. Hanya saja tidak ditemukan lagi adanya ion hydrogen atau ion hidroksida pada sebelah kiri persamaan reaksi (Day dan Underwood, 1983).

Kalium dikromat merupakan pereaksi oksidasi cukup kuat, akan tetapi tidak sekuat kalium permanganate atau ion serium (IV). Keuntungannya adalah tidak mahal, sangat stabil dalam larutan dan dapat diperoleh dalam bentuk cukup murni untuk pembuatan larutan standard dengan menimbang langsung. Larutan dikrom tidak demikian luas digunakan seperti permanganate atau larutan serium(IV) dalam prosedur analitik, sebab larutan dikromat merupakan pereaksi oksidasi yang tidak kuat dan lambat dalam beberapa reaksinya. Potensial standard dari reaksi

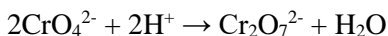


adalah +1.33 V. Senyawa asam difenilaminsulfonat merupakan indikator yang sesuai apabila larutan dititrasi dalam suatu suasana asam. Indikator ini dioksidasi menjadi warna ungu tua oleh dikromat berlebih. Warna ini cukup kuat untuk secara mudah dikenal, bahkan dengan adanya ion hijau dari krom(III) yang

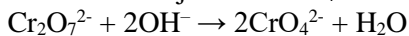
dihasilkan oleh reduksi dikromat selama titrasi (Day dan Underwood, 1983).

Baik ion kromat maupun dikromat mengandung kromium dengan bilangan oksidasi +6 yang merupakan keadaan oksidasi tertinggi dari krom dalam senyawanya. Oleh sebab itu dalam reaksi kimia ion kromat dan dikromat akan mengalami reaksi reduksi. Reaksi reduksi ion kromat dan dikromat bergantung pada keasaman larutan.

Warna kuning merupakan ciri khas adanya ion kromat dalam larutan sedangkan warna merah merupakan ciri khas adanya ion dikromat. Larutan yang mengandung ion kromat yang berwarna kuning bila diasamkan, akan diperoleh larutan yang berwarna merah jingga karena ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  berubah menjadi  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .



Sebaliknya jika larutan yang mengandung ion dikromat dibasakan maka ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  berubah menjadi ion  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

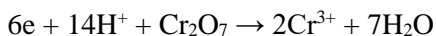


Oleh sebab itu, jika reaksi berlangsung dalam suasana asam yang bertindak sebagai oksidator adalah  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dan sebaliknya bila reaksi dilangsungkan dalam suasana basa yang bertindak sebagai oksidator adalah  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

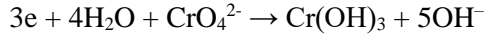
Dalam reaksi kimia bila ion kromat dan dikromat bertindak sebagai oksidator (ketika direaksikan dengan suatu reduktor) bilangan oksidasi kromium turun menjadi +3 dan produk yang diperoleh bergantung pada keadaan keasaman larutan.

Dalam larutan asam ion kromium direduksi menjadi ion  $\text{Cr}^{3+}$ , dalam larutan sedikit basa produk reduksinya adalah  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  yang tidak larut dan dalam larutan sangat basa ion kromat direduksi menjadi ion kromit ( $\text{CrO}_2^-$ ). Persamaan reaksi yang terjadi sebagai berikut.

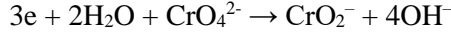
### **Larutan asam**



### Larutan sedikit basa



### Larutan sangat basa



Baik  $Na_2CrO_7$  (natrium kromat),  $K_2CrO_7$  (kalium kromat),  $Na_2Cr_2O_7$  (natrium dikromat) maupun  $K_2Cr_2O_7$  (kalium dikromat) bersifat higroskopis sehingga dapat membentuk tetra-, heksa-, dan dekahidrat (Day dan Underwood, 1999).

## II.11 Korelasi Koefisien Aktifitas Fase Cair

### II.11.1. Persamaan NRTL (Non Random Two Liquid)

Persamaan NRTL dengan 3 parameter dikemukakan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Persamaan ini diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan NRTL ini dapat digunakan untuk sistem yang larut sebagian maupun untuk sistem yang larut sempurna. Persamaan ini dapat dipakai secara luas dalam VLE, LLE, dan VLLE untuk berbagai jenis zat, misalnya campuran hidrokarbon jenuh dan spesies polar, campuran senyawa non polar, campuran spesies non-polar dan polar, campuran air dan spesies polar, dan campuran alkohol dengan campuran spesies non-polar. Untuk sistem non-ideal yang moderat penyimpangannya sedang), persamaan ini tidak lebih baik dari persamaan Van Laar dan persamaan Margules. Tetapi untuk campuran non-ideal atau untuk larutan yang larut sebagian, persamaan ini dapat diwakili dengan data eksperimen secara cukup baik. Persamaan tersebut dinyatakan untuk sistem multikomponen sebagai berikut :

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad i,j,k=1,2,3,\dots,n \quad (2.11)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (2.12)$$

Dimana  $g_{ii} = g_{jj} = g_{kk} = 0$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (2.13)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (2.14)$$

Koefisien aktifitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2.15)$$

Keuntungan menggunakan persamaan NRTL ialah :

- Dapat mempresentasikan sistem VLE, LLE, dan VLLE dengan baik
- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules untuk campuran non-ideal
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*

Sedangkan kelemahan dari model NRTL ialah:

- Model NRTL membutuhkan tiga parameter yang disesuaikan
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

(Wibawa, 2012)

### II.11.2 Persamaan UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*)

Persamaan UNIQUAC dikemukakan oleh Abrams dan Prausnitz (1975). Persamaan ini pada dasarnya merupakan kelanjutan dari teori quasi-chemical dari Guggenheim untuk campuran non-random yang diaplikasikan untuk larutan yang mengandung molekul-molekul yang memiliki ukuran yang berbeda. Persamaan ini juga dapat digunakan untuk sistem cair yang larut sempurna maupun larut sebagian. Persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan untuk campuran liquid non elektrolit yang mengandung fluida polar atau non-polar seperti hidrokarbon, alkohol, nitril, keton, aldehid, asam organik dan air termasuk campuran larut sebagian.

Persamaan tersebut terdiri dari dua bagian yaitu bagian kombinatorial atau efek entropi yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual atau efek entalpi yang



menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad (2.16)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (2.17)$$

Ditetapkan  $z = 0$

$$g^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad i, j, k = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.18)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.19)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.20)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left( - \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right) \quad (2.21)$$

Dimana  $u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0$

$$u_{ji} = u_{ij} \quad (2.22)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen i dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.23)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (2.24)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.25)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (2.26)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (2.27)$$

Ditetapkan  $z = 10$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan persamaan UNIQUAC adalah :

- UNIQUAC hanya membutuhkan dua parameter yang disesuaikan
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.
- Dalam perhitungan koefisien aktivitas, UNIQUAC turut memperhitungkan pengaruh bentuk dan ukuran molekul

- Memiliki keandalan yang lebih konsisten daripada Van Laar dan Margules
- Dapat digunakan untuk sistem dengan komponen yang *partial miscible*
- Dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol (Wibawa, 2012).

Sedangkan kelemahan dari model UNIQUAC ialah :

- Membutuhkan data R (volume molekul) dan data Q (surface area).
- Kurang baik digunakan untuk sistem dengan senyawa elektrolit
- Membutuhkan data eksperimen untuk menghitung parameter biner

## II.12 Perhitungan Deviasi Hasil Eksperimen dan Prediksi

Untuk mengetahui deviasi antara hasil eksperimen dengan hasil prediksi digunakan metode *Root Mean Square Deviation* (RMSD). Perhitungan %RMSD menggunakan persamaan berdasarkan Hwang et.al. (2012).

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{OF}{6n}} \quad (2.28)$$

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2 \quad (2.29)$$

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}} \quad (2.30)$$

Keterangan :

OF = *objective function*

k = tie line = 1, 2, 3, ... ,n

n = jumlah data

i = komponen

j = fase (ekstrak atau rafinat)

Berdasarkan persamaan di atas maka akan didapatkan %RMSD berdasarkan model paramater NRTL dan UNIQUAC.

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Secara garis besar penelitian ini dilakukan dengan cara melakukan eksperimen untuk mendapatkan sampel kesetimbangan cair-cair di fase organik dan fase aqueous. Selanjutnya sampel-sampel fase organik dan fase aqueous hasil eksperimen tersebut dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography* dan Titrasi Redoks (Reduksi-Oksidasi) untuk mengetahui komposisi kesetimbangan fase. Langkah selanjutnya adalah memprediksi kesetimbangan berdasarkan korelasi persamaan NRTL dan UNIQUAC.

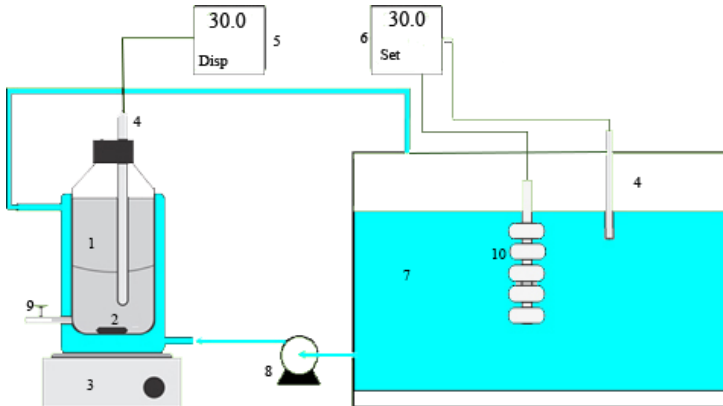
### III.1 Peralatan Percobaan

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini mengacu pada peralatan Bilgin yang sudah dimodifikasi (Kuswandi dan Naryono, 2011). Percobaan ini menggunakan *equilibrium cell* yang dilengkapi dengan jaket pemanas untuk menjaga suhu agar tetap konstan serta *magnetic stirrer* untuk membuat larutan teraduk sempurna. Pada Gambar III.1 menunjukkan skema dimana *equilibrium cell* yang terangkai dengan dengan *PID controller* dan *RTD Pt100* untuk mengatur suhu air sirkulasi. Gambar III.2 menunjukkan rangkaian alat yang digunakan untuk menganalisis dengan metode titrasi.

Untuk analisis digunakan peralatan neraca analitik OHAUS tipe AP210, buret 50 mL Glass Stopcock Class A Duran, microliter syringe Shimadzu, dan Shimadzu GC 2010 Plus dengan TCD Detector. Rincian mengenai peralatan eksperimen adalah sebagai berikut:

1. *Equilibrium cell* dengan volume maksimal 50 mL.
2. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari alat *PID controller* ANLY AT-502 dan *RTD Pt100* adalah 0.05 °C dan  $\pm 1.2$  °C.

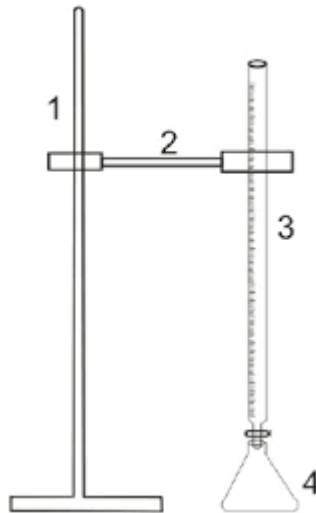
3. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari neraca analitik OHAUS tipe AP210 adalah  $\pm 0.1$  mg.
4. Kapasitas maksimum dan ketidakpastian pengukuran dari microliter syringe Shimadzu adalah 10  $\mu\text{L}$  dan  $\pm 0.1$   $\mu\text{L}$ .
5. Standar deviasi Shimadzu GC 2010 Plus adalah 0.98 % area.
6. Ketidakpastian dan akurasi pengukuran dari alat Buret 50 mL Glass Stopcock Class A Duran adalah  $\pm 0.1$  mL.



Keterangan Gambar :

- |                               |                                      |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 1. <i>Equilibrium Cell</i>    | 6. <i>PID Controller ANLY AT-502</i> |
| 2. <i>Stirrer</i>             | 7. <i>Waterbath</i>                  |
| 3. <i>Magnetic Stirrer</i>    | 8. <i>Pompa</i>                      |
| 4. <i>RTD Pt100</i>           | 9. <i>Sampling Port</i>              |
| 5. <i>Temperature Display</i> | 10. <i>Heater</i>                    |

**Gambar III. 1** Peralatan Eksperimen



Keterangan Gambar:

1. Statif
2. Klem holder
3. Buret
4. Erlenmeyer

**Gambar III. 2** Peralatan Analisis Titrasi

### **III.2 Bahan Yang Digunakan**

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah :

1.  $\beta$ -Caryophyllene. 98 % (PT. Indesso Aroma)
2. 1-Oktanol 99,5% (MERCK)
3. Ethanol 99,5% (MERCK)
4. Aquabidestilata (UD. Sumber Ilmiah Persada)

### **III.3. Ruang Lingkup Penelitian**

Pada penelitian ini akan dilakukan pengukuran kesetimbangan cair-cair untuk sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada suhu 303.15 K dan tekanan atmosferik.

### III.4 Prosedur Eksperimen

#### III.4.1 Eksperimen

Tahap penelitian untuk memperoleh data kesetimbangan fase. Penelitian dilakukan dengan cara mencampurkan bahan yang telah diketahui komposisinya ke dalam *equilibrium cell*. Peralatan ini dilengkapi dengan *magnetic stirer* dan jaket untuk sirkulasi air sebagai pemanas sesuai temperatur yang dikehendaki. Untuk campuran terner kemudian diaduk pada temperatur konstan (303.15 K) selama 4 jam. Setelah 4 jam pengadukan dihentikan, kemudian campuran dibiarkan sampai mencapai kesetimbangan selama 20 jam dengan suhu yang telah menjadi variabel. Setelah kesetimbangan tercapai, sampel pada masing-masing fase diambil untuk dianalisis komposisinya dengan menggunakan Shimadzu GC 2010 dan Titrasi Reduksi-Oksidasi dengan titran  $\text{KMnO}_4$  dan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

#### III.4.2 Analisis Gas Chromatography

Analisis komposisi sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dianalisis menggunakan *Gas Chromatography*. Sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air dianalisis dengan detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) menggunakan kolom jenis RTX-5 30 m, 0.32 mm ID, 0.25 $\mu\text{m}$ . Sebagai *carrier gas* digunakan helium dengan laju alir 27.7 mL/menit, *purge flow* 3 mL/menit. Analisis dilakukan dengan menggunakan temperature program yaitu dengan mengatur temperature oven 453.15 K, dengan hold time 4 menit, kemudian dinaikkan sampai temperature 503.15 K dengan kenaikan 1°C/menit, hold time 7 menit, sementara temperature detector dan injector 523.15 K.

Sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dianalisis dengan detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*) menggunakan kolom jenis RTX-Stabilwax 30 m, 0.32 mm ID, 0.25 $\mu\text{m}$ . Sebagai *carrier gas* digunakan helium dengan laju alir

15 mL/menit, *purge flow* 3 mL/menit. Analisis dilakukan dengan menggunakan temperature program yaitu dengan mengatur temperature oven 373.15 K, dengan hold time 5 menit, kemudian dinaikkan sampai temperature 463.15 K dengan kenaikan 20°C/menit, hold time 3 menit kemudian dinaikkan hingga 503.15 K dengan hold time 3 menit, sementara temperature detector dan injector 523.15 K.

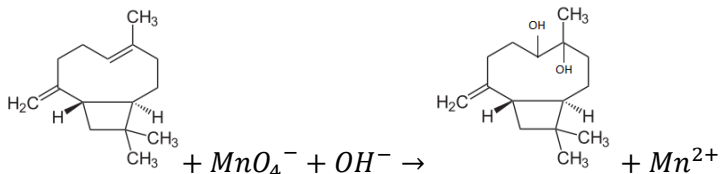
Sample larutan diinjeksikan ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 1  $\mu\text{L}$  dengan kapasitas maksimum dan ketidakpastian pengukuran dari *microliter syringe* Shimadzu adalah 10  $\mu\text{L}$  dan  $\pm 0.1 \mu\text{L}$ . Hasil kuantitatif sampel dideteksi menggunakan detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Detektor jenis TCD ini untuk mendeteksi senyawa-senyawa berdasarkan perbedaan penghantar panas.

Hasil yang didapatkan berupa grafik yang menunjukkan retention time dan area masing-masing zat. Kemudian disubsitusikan ke persamaan kalibrasi single  $\beta$ -Caryophyllene, 1-oktanol, ethanol dan air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sehingga didapatkan fraksi mol masing-masing komponen yang akan digunakan dalam perhitungan dengan persamaan NRTL maupun UNIQUAC. Perhitungan kalibrasi single terdapat dalam appendix.

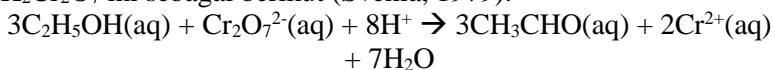
### III.4.3 Analisis Titrasi Reduksi-Oksidasi

Setelah melakukan eksperimen kesetimbangan cair-cair maka diperoleh sampel  $\beta$ -caryophyllene dalam dua fasa, yaitu dalam fasa organik (ethanol) dan dalam fasa aqueous (air). Analisis dilakukan untuk 6 jenis titik pada larutan dengan suhu 303.15. Jumlah analisis total adalah 12 titik pada suhu yang telah ditentukan. Setelah itu sampel diambil sebanyak 4 mL dan ditambahkan dengan NaOH 1 M sebanyak 1 mL, kemudian dititrasi dengan  $\text{KMnO}_4$  0.02 M, maka larutan akan berubah warna dari bening menjadi hijau tua dengan bercak berwarna coklat gelap. Cara ini dilakukan untuk menganalisis adanya  $\beta$ -Caryophyllene pada larutan. Reaksi yang terjadi pada titrasi  $\text{KMnO}_4$  ini adalah sebagai berikut (Svehla, 1979).





Untuk menganalisis adanya ethanol pada larutan, sampel diambil sebanyak 4 mL dan ditambahkan dengan HCl 37% sebanyak 1 mL, kemudian dititrasi dengan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.02 M, maka larutan akan berubah warna dari bening menjadi hijau terang yang kemudian berubah menjadi hijau kebiruan tanpa disertai terbentuknya endapan atau bercak. Reaksi yang terjadi pada titrasi  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ini sebagai berikut (Svehla, 1979).



Hasil yang didapat berupa volume dari titran, baik  $\text{KMnO}_4$  maupun  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , yang kemudian dapat digunakan untuk menghitung nilai molaritas dari  $\beta$ -Caryophyllene atau ethanol, kemudian dapat menghitung nilai mol dari komponen-komponen tersebut. Nilai-nilai mol ini kemudian dapat digunakan untuk menghitung fraksi mol dari air.

#### III.4.4 Korelasi Persamaan NRTL dan UNIQUAC

Setelah didapatkan hasil analisis data eksperimen menggunakan Titrasi Reduksi-Oksidasi selanjutnya dilakukan perhitungan fraksi mol untuk fitting parameter biner menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Dengan parameter biner yang didapat, kemudian melakukan korelasi data kesetimbangan dari hasil eksperimen dengan cara trial hingga dicapai nilai OF minimum.

Pada Persamaan NRTL (*nonrandom, two-liquid*) parameter ditentukan berdasarkan range suhu yang luas sampai pada suhu kritis larutan untuk 12 sistem cair-cair yang mengandung zat polar dan hidrokarbon (Renon dan Prausnitz, 1968). Pada sistem ini parameter  $\alpha_{ij}$  (*nonrandomness factor*) ditentukan 0,2 untuk semua pasangan biner berdasarkan tipe yang

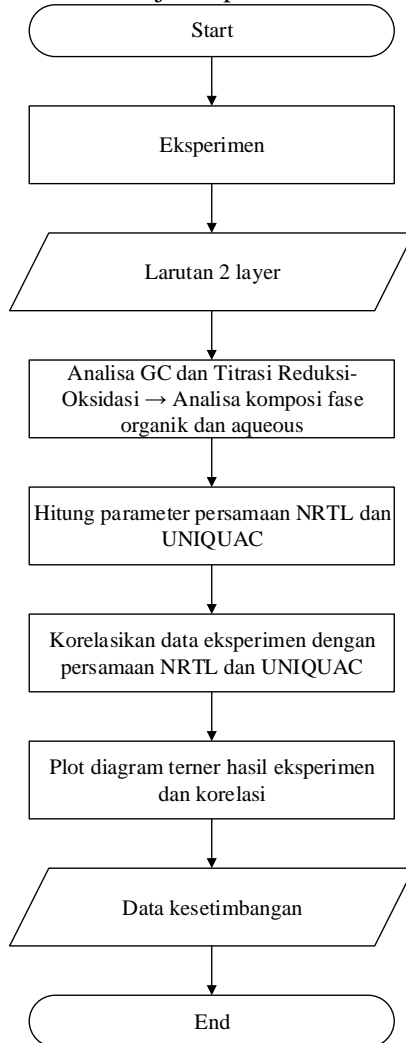
tersedia dari campuran zat (Renon dan Prausnitz, 1968) serta jurnal kesetimbangan cair-cair sistem limonene + ethanol + air pada suhu 293.15 – 323.15 K oleh Chafer *et al.* (2004). Lalu dibuktikan kesesuaian nilai  $\alpha_{ij}$  sebesar 0.2 untuk sistem  $\beta$  - Caryophyllene + 1-Oktanol + H<sub>2</sub>O. Parameter  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$  di iterasi sampai mendapatkan OF yang minimal dan parameter interaksi yang optimal sesuai dengan diagram pada Gambar III.5. Selanjutnya komposisi kesetimbangan korelasi didapatkan dengan meminimumkan selisih antara fraksi mol eksperimen dan kalkulasi kuadrat untuk masing-masing komponen pada fase organik dan aqueous.

Persamaan UNIQUAC dihitung berdasarkan perbedaan ukuran dan bentuk molekul pada campuran dan bagian residu, berdasarkan interaksi energi dan ukuran gugus fungsional dan interaksi luas area. UNIQUAC (*universal quasi-chemical*) menggunakan hanya dua parameter per biner. Terdapat efek dari ukuran dan bentuk dari molekul yang diperkenalkan melalui parameter struktur yang didapatkan dari data komponen murni. Parameter ( $r_i$  dan  $q_i$ ) dihitung berdasarkan penjumlahan volume grup dan parameter luas area grup kontribusi yang dijelaskan Poling *et.al* (2001). Menentukan fitting parameter UNIQUAC terdapat pada Gambar III.6. Pengujian optimalisasi parameter dapat dievaluasi berdasarkan acuan harga *root mean square deviation* (RMSD) yaitu penyimpangan dari akar komposisi antara data eksperimen dan hasil perhitungan menggunakan persamaan model Hwang *et al.* (2012). Pengujian dilakukan dengan cara membandingkan hasil perhitungan harga RMSD persamaan UNIQUAC dan NRTL pada masing-masing temperatur sesuai pada diagram alir pada Gambar III.7. Berdasarkan hasil perbandingan ini kemudian dievaluasi kesesuaian kedua persamaan ini untuk mengkorelasikan persamaan aktifitas kesetimbangan cair-cair sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + H<sub>2</sub>O.

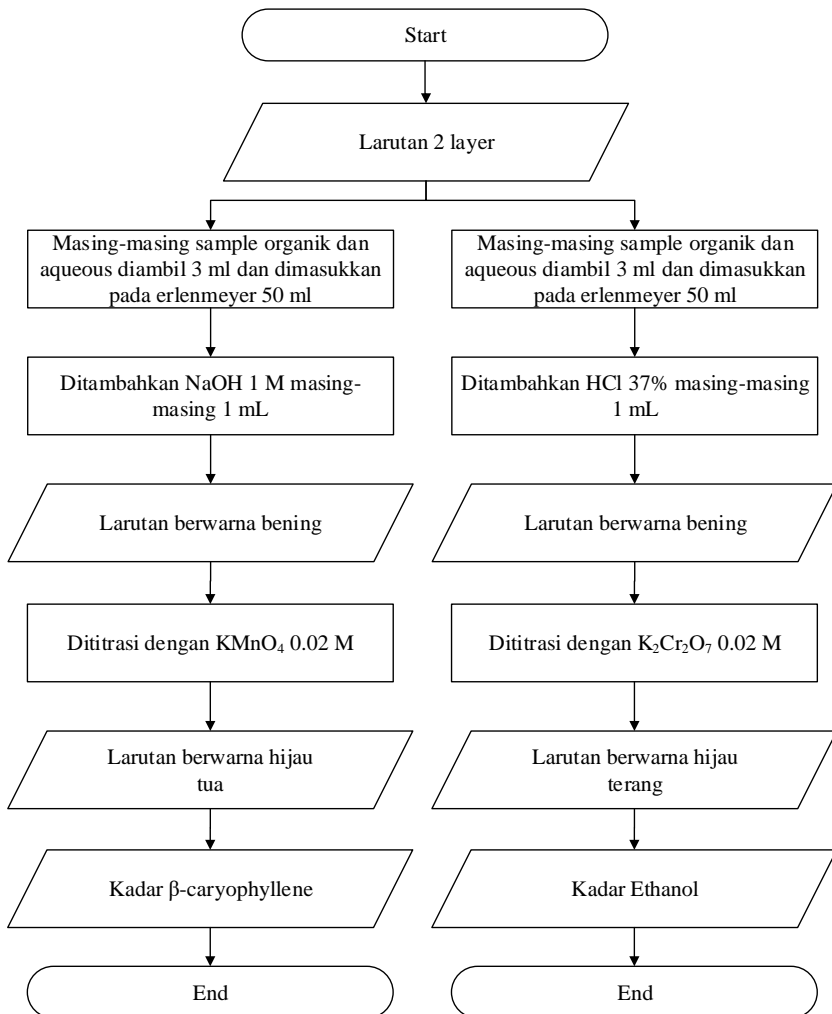
### III.5 Diagram Alir Metodologi Penelitian

#### III.5.1 Diagram Alir Metode Penelitian

Diagram Alir penelitian disajikan pada Gambar III.3.



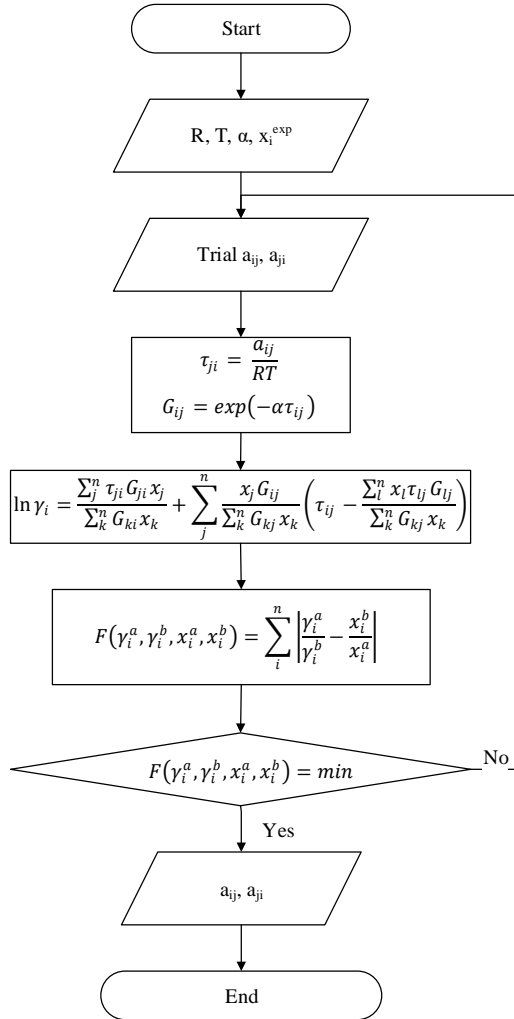
**Gambar III. 3** Diagram Alir Penelitian



**Gambar III. 4** Diagram Alir Titrasi Reduksi-Oksidasi

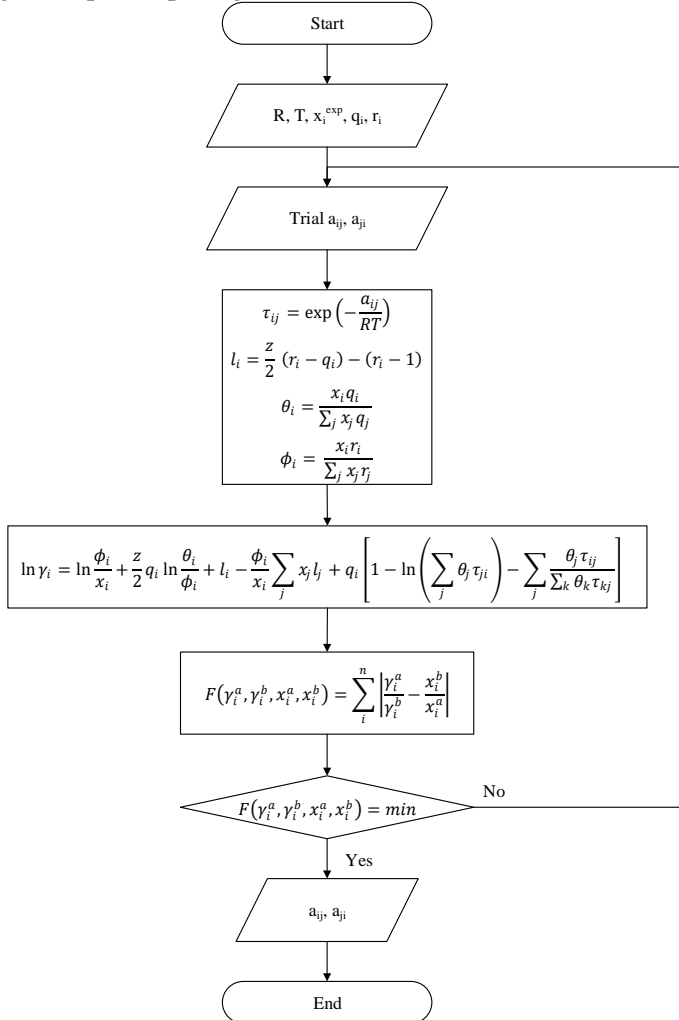
### **III.5.2 Diagram Blok Perhitungan Koefisien Aktivitas dan Fitting Parameter**

Untuk menghitung koefisien aktifitas kesetimbangan cair-cair ternar  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Butanol + H<sub>2</sub>O ini digunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Langkah-langkah untuk menghitung koefisien aktifitas dengan menggunakan persamaan NRTL ditunjukkan pada gambar III.5.



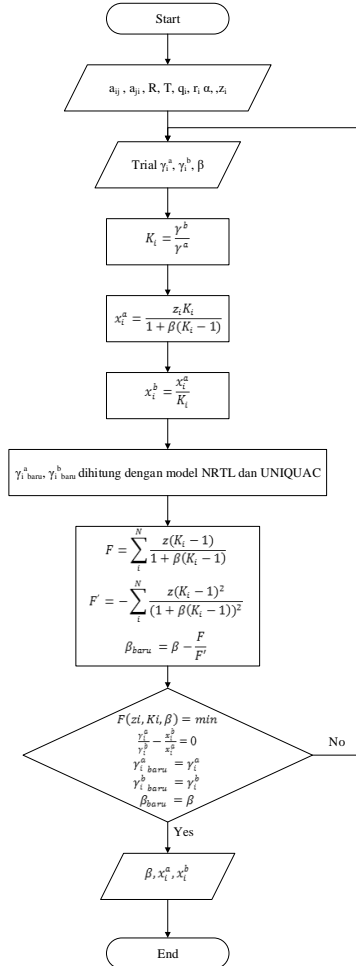
**Gambar III. 5** Fitting Parameter Interaksi dengan Menggunakan Persamaan NRTL

Selain dengan menggunakan model NRTL, koefisien aktivitas juga dapat dihitung menggunakan model UNIQUAC yang ditampilkan pada gambar III.6.



**Gambar III. 6** Fitting Parameter Interaksi dengan Persamaan UNIQUAC

Dalam penentuan komposisi komponen, dilakukan beberapa tahap perhitungan. Tahap perhitungan komposisi komponen ditampilkan pada Gambar III.7.



**Gambar III. 7** Diagram Alir Perhitungan Komposisi Keseimbangan



**( Halaman ini sengaja dikosongkan )**

## BAB IV PEMBAHASAN

Senyawa  $\beta$ -Caryophyllene merupakan salah satu kandungan terpen terbanyak yang terdapat pada minyak cengkeh. Pemisahan  $\beta$ -Caryophyllene perlu dilakukan supaya kandungan minyak cengkeh murni sehingga memiliki kualitas lebih baik untuk nilai jual yang lebih tinggi. Pada umumnya, pemisahan ini dilakukan menggunakan ekstraksi liquid-liquid menggunakan pelarut berupa campuran alkohol dan air dimana dalam desain kolom ekstraksi yang optimal diperlukan data kesetimbangan cair-cair dari senyawa-senyawa yang hendak dipisahkan dan pelarutnya.

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran kesetimbangan fase cair-cair sistem  $\beta$ -caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) dan  $\beta$ -caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada suhu 303.15 K dan tekanan atmosferik. Data penelitian ini kemudian dikorelasikan menggunakan persamaan koefisien aktivitas model UNIQUAC dan NRTL. Kedua model ini dipilih karena terbukti telah diterapkan pada kesetimbangan cair-cair (LLE) sistem biner maupun multikomponen pada berbagai jenis campuran. Hasil persamaan korelasi kedua model diatas diharapkan dapat digunakan untuk interpolasi dan ekstrapolasi kesetimbangan fase sistem tersebut.

Setelah melakukan percobaan, komponen yang didapatkan dianalisa lebih lanjut. Dari analisa lanjutan tersebut, didapatkan data eksperimen dari hasil analisis menggunakan *Gas Chromatography* dan titrasi yang selanjutnya dikorelasikan dengan menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil data kesetimbangan cair-cair (LLE) sistem terner  $\beta$ -caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air dan  $\beta$ -caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) hasil eksperimen pada 303.15 K dapat dilihat pada Tabel IV.1-Tabel IV.3. Semua konsentrasi dinyatakan dalam fraksi mol. Data komposisi hasil eksperimen yang dibuat dalam diagram terner dapat dilihat pada Gambar IV.1- Gambar IV.3. Pada

gambar tersebut, tie line hasil eksperimen ditunjukkan berupa garis lurus (*solid line*). Data kesetimbangan hasil eksperimen ini selanjutnya dikorelasikan menggunakan persamaan NRTL dan UNIQUAC.

Perhitungan parameter biner dilakukan dengan cara meminimalkan fungsi obyektif berdasarkan persamaan korelasi. Pada persamaan NRTL, parameter  $\alpha_{ij}$  (*nonrandomness factor*) ditentukan supaya berada di antara nilai 0.2-0.47 untuk semua pasangan biner berdasarkan tipe yang tersedia dari campuran zat (Renon dan Prausnitz, 1968). Parameter  $\alpha_{ij}$  dan  $\alpha_{ji}$  diiterasi sampai mendapatkan OF minimal dan parameter interaksi yang optimal. Selanjutnya, komposisi kesetimbangan korelasi didapatkan dengan meminimumkan kuadrat dari selisih antara fraksi mol eksperimen dan kalkulasi kuadrat untuk masing-masing komponen pada fase organik dan aqueous.

Persamaan UNIQUAC berdasarkan perbedaan ukuran dan bentuk molekul pada campuran dan bagian residu, berdasarkan interaksi energy dan ukuran gugus fungsional dan interaksi luas area. Model UNIQUAC baik digunakan untuk biner dan campuran multikomponen yang merupakan non-elektrolit yaitu hidrokarbon, keton, ester, air, amine, dan alkohol. (Poling et.al, 2001).

Pengujian optimalisasi parameter dapat dievaluasi berdasarkan acuan harga *root mean square deviation* (RMSD) yaitu penyimpangan dari akar komposisi antara data eksperimen dan hasil perhitungan menggunakan persamaan model (Hwang et.al., 2011). Berdasarkan hasil perhitungan ini kemudian dievaluasi kesesuaian kedua persamaan ini untuk mengkorelasikan persamaan aktifitas kesetimbangan cair-cair sistem  $\beta$ -caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) dan  $\beta$ -caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3).

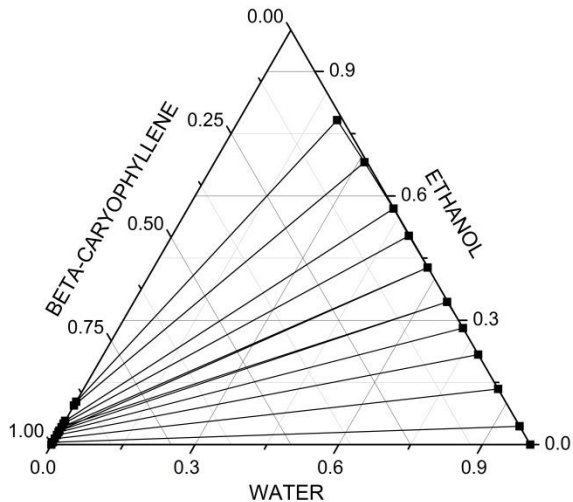
#### **IV.1 Hasil Eksperimen**

Data eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem terner  $\beta$ -caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada temperature 303.15 K dapat dilihat pada Tabel IV.1.

**Tabel IV. 1** Data Kesenimbangan Cair-Cair  $\beta$ -Caryophyllene (1)  
+ Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K

Suhu (K)	Fase Organik			Fase Aqueous		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
303,15	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
	0,9939	0,0061	0,0000	0,0000	0,0444	0,9556
	0,9856	0,0144	0,0000	0,0000	0,1343	0,8657
	0,9767	0,0233	0,0000	0,0000	0,2174	0,7826
	0,9702	0,0298	0,0000	0,0000	0,2812	0,7188
	0,9661	0,0339	0,0000	0,0014	0,3443	0,6542
	0,9576	0,0424	0,0000	0,0008	0,4272	0,5720
	0,9492	0,0508	0,0000	0,0018	0,5037	0,4945
	0,9426	0,0574	0,0000	0,0009	0,5694	0,4297
	0,9055	0,0945	0,0000	0,0054	0,6813	0,3133
	0,8962	0,1038	0,0000	0,0121	0,7828	0,2052

Hasil eksperimen dari Tabel IV.1 disajikan pada Gambar IV.1. Garis eksperimen disajikan sebagai garis hitam lurus (*solid lines*).



**Gambar IV. 1** Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K ; (▪) Data Eksperimen ; — Tie Lines Eksperimen

Berdasarkan Gambar IV.1, terlihat komposisi kesetimbangan untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada suhu 303.15 K merupakan sistem dengan tipe Treyball tipe I karena sistem memiliki 2 pasang komponen senyawa yang larut sempurna yaitu  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) dan Ethanol (2) + Air (3) serta 1 pasang komponen senyawa yang larut sebagian yaitu  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Air (3) (Treybal, 1981). Diagram terner ini memperlihatkan sifat ethanol yang larut sempurna dengan air, tetapi juga sedikit larut dengan  $\beta$ -Caryophyllene. Dari sifat ini, dapat dikatakan bahwa ethanol dapat mengikat air dan juga  $\beta$ -Caryophyllene, akan tetapi lebih cenderung untuk berikatan dengan air (Fessenden dan Fessenden, 1986).

Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) juga dianalisis dengan menggunakan metode titrasi. Metode ini dilakukan dengan menggunakan  $\text{KMnO}_4$  sebagai titran untuk mendeteksi  $\beta$ -Caryophyllene (dalam suasana basa) dan  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sebagai titran untuk mendeteksi Ethanol (dalam suasana asam).

Titik-titik variabel yang digunakan untuk titrasi ini adalah titik 1,3,5,7,9 dan 11. Tidak semua titik kami gunakan untuk bahan yang dititrasi karena keterbatasan jumlah bahan, sehingga titik variabel yang diambil yang dianggap dapat mewakili keseluruhan variabel dari variabel 1 hingga 11. Hasil yang diperoleh dari proses titrasi dapat dilihat pada Tabel IV.2.

**Tabel IV. 2** Data Keseimbangan Cair-Cair  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K Hasil Analisis dengan Titrasi

Suhu (K)	Fase Organik			Fase Aqueous		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
303,15	0.0040	0.0000	0.9960	0.0020	0.0000	0.9980
	0.0040	0.0100	0.9860	0.0020	0.0040	0.9940
	0.0020	0.0140	0.9840	0.0020	0.0060	0.9920
	0.0020	0.0140	0.9840	0.0040	0.0080	0.9880
	0.0020	0.0100	0.9880	0.0020	0.0100	0.9880
	0.0020	0.0160	0.9820	0.0020	0.0060	0.9920

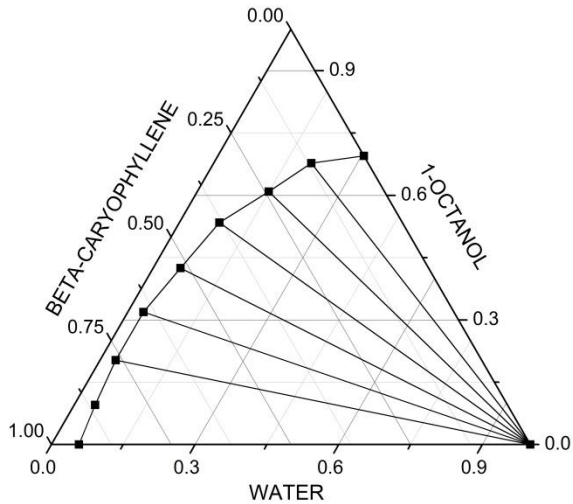
Dari Tabel IV.2 dapat terlihat bahwa hasil eksperimen yang dianalisis menggunakan metode titrasi menghasilkan hasil yang jauh berbeda dengan hasil eksperimen yang dianalisis menggunakan *Gas Chromatography* pada Tabel IV.1, dimana fraksi mol air mendominasi baik di fase organik maupun fase aqueous. Hal ini dapat disebabkan oleh subjektivitas dari orang yang melakukan titrasi dalam melihat perubahan warna yang terjadi pada larutan, sehingga hasilnya kurang akurat. Selain itu, alat yang digunakan yaitu buret 50 mL hanya mempunyai ketelitian sebesar 0.1 mL, sehingga kurang akurat. Dari Tabel IV.2, hasil titrasi  $\beta$ -Caryophyllene dan ethanol sama-sama menunjukkan hasil yang cenderung konstan dan tidak menunjukkan kenaikan fraksi mol, sehingga nilai air yang dihasilkan juga cenderung konstan. Oleh karena itu, metode titrasi

kurang disarankan untuk menganalisis hasil eksperimen kesetimbangan cair-cair sistem terner, khususnya untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3).

**Tabel IV. 3** Data Kesetimbangan Cair-Cair  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K

Suhu (K)	Fase Organik			Fase Aqueous		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
303,15	0.0000	0.6893	0.3026	0.0000	0.0000	1.0000
	0.1185	0.6776	0.2039	0.0000	0.0000	1.0000
	0.2417	0.6089	0.1494	0.0000	0.0000	1.0000
	0.3819	0.5344	0.0837	0.0000	0.0000	1.0000
	0.5179	0.4248	0.0573	0.0000	0.0000	1.0000
	0.6482	0.3187	0.0331	0.0000	0.0000	1.0000
	0.7640	0.2032	0.0329	0.0000	0.0000	1.0000
	0.8610	0.0953	0.0437	0.0000	0.0000	1.0000
	0.9423	0.0000	0.0577	0.0000	0.0000	1.0000

Hasil eksperimen sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) di atas disajikan pada Gambar IV.2. Garis eksperimen disajikan sebagai garis hitam lurus (*solid lines*) untuk membandingkan pengaruh temperatur terhadap kesetimbangan.



**Gambar IV. 2** Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K ; (■) Data Eksperimen ; — Tie Lines Eksperimen

Berdasarkan Gambar IV.2, terlihat komposisi kesetimbangan untuk sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada suhu 303.15 K merupakan sistem dengan tipe Treyball tipe II karena sistem memiliki 2 pasang komponen yang larut sebagian yaitu  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Air (3) dan 1-Oktanol (2) + Air (3) serta 1 pasang komponen yang larut sempurna yaitu  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) (Treybal, 1981).

Terlihat bahwa  $\beta$ -Caryophyllene dan 1-oktanol banyak berada pada fase organik sementara komponen air banyak berada pada fase aqueous. 1-oktanol yang bertindak sebagai pelarut banyak terdistribusi pada fase organik sebab  $\beta$ -Caryophyllene memiliki sifat yang saling larut terhadap alkohol sedangkan 1-



oktanol memiliki sifat tidak larut terhadap komponen air. 1-oktanol bersifat non polar, sehingga  $\beta$ -Caryophyllene yang bersifat non-polar juga, dapat berikatan atau larut dengan sempurna dengan 1-oktanol.

#### IV.2 Korelasi Parameter Biner

Hasil eksperimen yang telah didapatkan pada suhu tertentu kemudian dikorelasikan dengan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Parameter NRTL ditentukan berdasarkan range suhu yang luas sampai pada suhu kritis larutan untuk 12 sistem cair-cair yang mengandung zat polar dan hidrokarbon (Renon dan Prausnitz, 1968). Dalam persamaan NRTL (*nonrandom, two-liquid*) digunakan nonrandomness parameter  $\alpha_{ij}$  diantara 0.2-0.47 untuk semua pasangan biner. Sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air termasuk campuran yang memiliki nilai  $\alpha_{ij}$  sebesar 0.47 dan sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air memiliki nilai  $\alpha_{ij}$  sebesar 0.32741. Persamaan ini dapat digunakan untuk merepresentasikan property termodinamika dari campuran biner dengan dua fase liquid. Hal ini memungkinkan untuk menghitung parameter dari komposisi eksperimen pada posisi kesetimbangan dua fase.

Persamaan model UNIQUAC (*universal quasi-chemical*) menggunakan hanya dua parameter per biner. Terdapat efek dari ukuran dan bentuk dari molekul yang diperkenalkan melalui parameter struktur yang didapatkan dari data komponen murni. Parameter ( $r_i$  dan  $q_i$ ) dihitung berdasarkan penjumlahan volume grup dan parameter luas area grup kontribusi yang dijelaskan Poling et.al. (2001). Data volume molekuler Van der Waals ( $R$ ) dan surface area molekuler ( $Q$ ) komponen-komponen yang digunakan tertera pada Tabel IV.4. Hasil perhitungan  $r_i$  dan  $q_i$  (parameter volume dan luas area komponen murni persamaan UNIQUAC) dapat dilihat pada Tabel IV.4 sedangkan hasil perhitungan parameter interaksi biner persamaan NRTL dan UNIQUAC tertera pada Tabel IV.5.

**Tabel IV. 4** Grup Kontribusi untuk Perhitungan Parameter Struktural  $r_i$  dan  $q_i$   $\beta$ -Caryophyllene, ethanol, 1-oktanol dan air

Molekul (i)	Nama	Group numbers		$v^{(i)}$	Volume R	Surface Area Q
		Main	Secondary			
$\beta$ -Caryophyllene	CH <sub>3</sub>		1	3	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>	1	2	5	0.6744	0.54
	CH		3	2	0.4469	0.228
	C		4	1	0.2195	0
	CH <sub>2</sub> =C	2	7	1	1.1173	0.988
	CH=C		8	1	0.8886	0.676
Ethanol	CH <sub>3</sub>	1	1	1	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>		2	1	0.6744	0.54
	OH	5	14	1	1	1.2
1-Oktanol	CH <sub>3</sub>	1	1	1	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>		2	7	0.6744	0.54
	OH	5	14	1	1	1.2
Water	H <sub>2</sub> O	7	16	1	0.92	1.4

**Tabel IV. 5** Parameter Struktural  $r_i$  dan  $q_i$  yang Digunakan pada Korelasi UNIQUAC

Komponen	$r_i$	$q_i$
$\beta$ -Caryophyllene	9.1945	7.364
Ethanol	2.5755	2.588
1-Oktanol	6.6219	5.828
Water	0.92	1.4

Dari hasil eksperimen dan parameter di atas didapatkan parameter interaksi biner menggunakan persamaan UNIQUAC dan NRTL pada Tabel IV.6 dan Tabel IV.7.

**Tabel IV. 6** Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Temperatur 303.15 K

Parameter	Komponen (ij)	$\alpha$	$a_{ij}$ (/K)	$a_{ji}$ (/K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	0.47	1326,9086	-2165,2652	1.1
	1-3		-205,0075	3433,6589	
	2-3		670,6174	1134,8330	
UNIQUAC	1-2	-	-17.905	-31.292	2.03
	1-3		207.659	1166.04	
	2-3		110.494	168.537	

**Tabel IV. 7** Parameter Interaksi Biner Persamaan UNIQUAC dan NRTL Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Temperatur 303.15 K

Parameter	Komponen (ij)	$\alpha$	$a_{ij}$ (/K)	$a_{ji}$ (/K)	RMSD (%)
NRTL	1-2	0.33	1225.36	1624.13	1.1
	1-3		1290.56	3860.15	
	2-3		446.374	5055.02	
UNIQUAC	1-2	-	9058.32	-577.7	4.3
	1-3		15019.2	-83.038	
	2-3		29092.6	-146.27	

Berdasarkan hasil korelasi pada sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air, RMSD yang dihasilkan oleh sistem menunjukkan bahwa persamaan NRTL dengan harga *non-randomness* 0.47 untuk pasangan biner di sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air adalah 1.1% dan 2.03% untuk perhitungan UNIQUAC. Untuk sistem dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air, RMSD yang dihasilkan oleh sistem menunjukkan bahwa persamaan NRTL dengan harga *non-randomness* 0.33 yaitu 1.1% dan 4.3%. Dari kedua sistem tersebut, terlihat bahwa hasil korelasi rata-rata dari persamaan NRTL lebih baik daripada persamaan yang berdasarkan volume dan luas area molekuler, sehingga dari kedua sistem ini, persamaan NRTL lebih sesuai digunakan untuk kedua eksperimen ini.

### **IV.3 Hasil Korelasi Komposisi Keseimbangan**

Dari parameter interaksi biner pada Tabel IV.6 dan Tabel IV.7 menghasilkan komposisi keseimbangan berdasarkan persamaan NRTL dan UNIQUAC. Hasil korelasi komposisi keseimbangan untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air disajikan pada Tabel IV.8 dan Tabel IV.9. Untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air disajikan pada Tabel IV.10 dan Tabel IV.11.

**Tabel IV. 8** Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan NRTL

<b>Korelasi NRTL</b>					
<b>Fase Organik</b>			<b>Fase Aqueous</b>		
<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
0.9968	0.0000	0.0032	0.0000	0.0000	1.0000
1.0000	0.0000	0.0000	0.0084	0.0630	0.9454
0.9934	0.0064	0.0002	0.0032	0.1421	0.8611
0.9849	0.0081	0.0000	0.0412	0.2198	0.7833
0.9805	0.0124	0.0000	0.0366	0.2949	0.7265
0.9967	0.0142	0.0000	0.0260	0.3414	0.6620
0.9584	0.0218	0.0199	0.0000	0.4612	0.5835
0.9499	0.0493	0.0008	0.0002	0.4801	0.5196
0.9426	0.0582	0.0000	0.0004	0.5518	0.4479
0.9304	0.0945	0.0344	0.0054	0.6953	0.3144
0.8711	0.1021	0.0269	0.0119	0.7825	0.2050

**Tabel IV. 9** Hasil Korelasi Kesenimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan UNIQUAC

<b>Korelasi UNIQUAC</b>					
<b>Fase Organik</b>			<b>Fase Aqueous</b>		
<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
0.9881	0.0000	0.0119	0.0001	0.0000	0.9999
0.9821	0.0048	0.0131	0.0019	0.0408	0.9572
0.9724	0.0132	0.0144	0.0067	0.1198	0.8735
0.9604	0.0244	0.0152	0.0000	0.2258	0.7769
0.9534	0.0308	0.0157	0.0000	0.2866	0.7145
0.9457	0.0391	0.0152	0.0014	0.3660	0.6371
0.9027	0.0507	0.0466	0.0035	0.4673	0.5292
0.9016	0.0595	0.0388	0.0078	0.5422	0.4501
0.9005	0.0666	0.0329	0.0090	0.5988	0.3922
0.8931	0.0825	0.0244	0.0103	0.6968	0.2928
0.8880	0.0953	0.0167	0.0142	0.7866	0.1993

**Tabel IV. 10** Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem  
Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu  
303.15 K dengan Persamaan NRTL

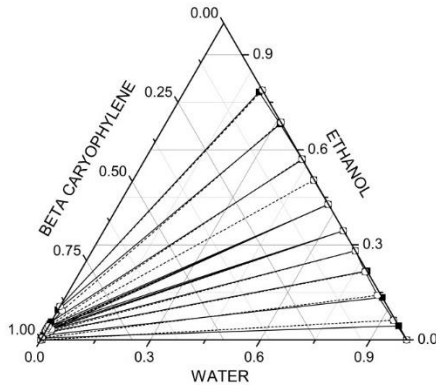
<b>Korelasi NRTL</b>					
<b>Fase Organik</b>			<b>Fase Aqueous</b>		
<b>x<sub>1</sub></b>	<b>x<sub>2</sub></b>	<b>x<sub>3</sub></b>	<b>x<sub>1</sub></b>	<b>x<sub>2</sub></b>	<b>x<sub>3</sub></b>
0.0220	0.6835	0.2945	0.0075	0.0346	0.9729
0.1336	0.6679	0.1985	0.0073	0.0284	0.9789
0.2412	0.6106	0.1481	0.0023	0.0240	0.9783
0.3883	0.5300	0.0817	0.0070	0.0189	0.9881
0.5176	0.4256	0.0568	0.0087	0.0153	0.9934
0.6437	0.3232	0.0332	0.0058	0.0124	0.9934
0.7582	0.2095	0.0324	0.0010	0.0104	0.9905
0.8673	0.0821	0.0506	0.0003	0.0105	0.9898
0.9423	0.0000	0.0577	0.0000	0.0000	1.0000

**Tabel IV. 11** Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan UNIQUAC

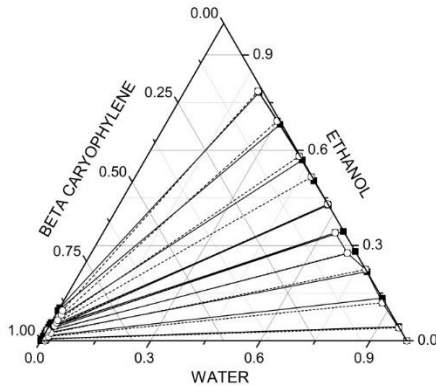
<b>Korelasi UNIQUAC</b>					
<b>Fase Organik</b>			<b>Fase Aqueous</b>		
<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
0.6346	0.1187	0.2467	0.0000	0.2090	0.8615
0.7906	0.0625	0.1470	0.0000	0.1787	0.8213
0.8451	0.0440	0.1109	0.0000	0.1567	0.8433
0.8805	0.0387	0.0808	0.0000	0.1330	0.8670
0.9038	0.0311	0.0652	0.0000	0.1086	0.8914
0.9235	0.0256	0.0509	0.0000	0.0827	0.9173
0.9398	0.0181	0.0421	0.0000	0.0561	0.9439
0.7213	0.0105	0.2682	0.0000	0.0296	0.9704
0.9597	0.0000	0.0403	0.0000	0.0000	1.0000

Dari Tabel IV.8 hingga Tabel IV.11 dapat disusun diagram komposisi kesetimbangan yang telah dikombinasikan dengan diagram eksperimen seperti gambar di bawah ini.

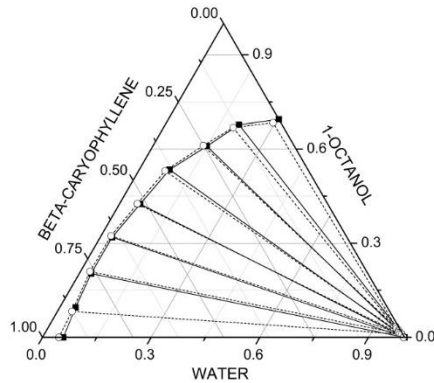




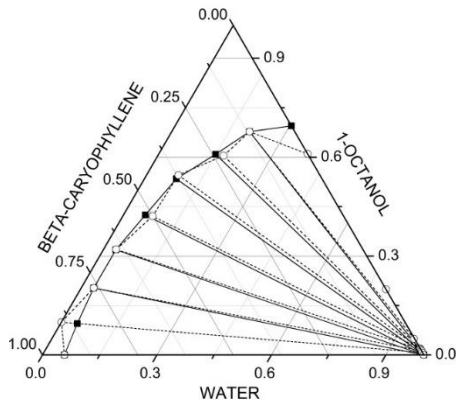
**Gambar IV. 3** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi NRTL



**Gambar IV. 4** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternar  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi UNIQUAC



**Gambar IV. 5** Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi NRTL



**Gambar IV. 6** Diagram Keseimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi UNIQUAC

Perbedaan antara hasil eksperimen dan komposisi kesetimbangan dari model-model yang digunakan dapat dilihat pada diagram di atas sehingga disimpulkan bahwa komposisi kesetimbangan korelasi model persamaan NRTL lebih mendekati hasil eksperimen yaitu sebesar 1.1% dibandingkan dengan persamaan UNIQUAC. Hasil akar deviasi rata-rata (RMSD) dari persamaan UNIQUAC relatif lebih besar yaitu 4.3% oleh sebab itu terlihat bahwa persamaan NRTL lebih merepresentasikan hasil *tie lines* eksperimen. Penyimpangan *tie lines* dari persamaan UNIQUAC juga cukup signifikan sehingga untuk eksperimen sistem ini lebih baik menggunakan persamaan NRTL.

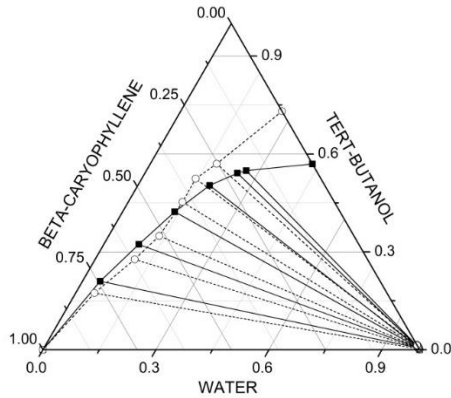
Pada penelitian sebelumnya (Retno, 2016), telah dilakukan eksperimen mengenai kesetimbangan cair-cair sistem ternary  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada suhu 303.15 K dan tekanan atmosferik yang telah dihitung dengan parameter NRTL dan UNIQUAC juga seperti hasil yang terdapat pada Tabel IV.12-Tabel IV.13 dan Gambar IV.7-Gambar IV.8.

**Tabel IV. 12** Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan NRTL

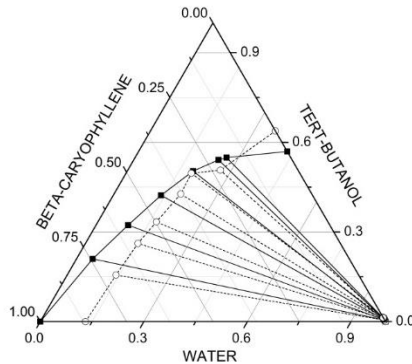
<b>Korelasi NRTL</b>					
<b>Fase Organik</b>			<b>Fase Aqueous</b>		
<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
0.7723	0.1729	0.0494	0.0000	0.0021	1.0061
0.6300	0.2827	0.1071	0.0000	0.0037	0.9539
0.5412	0.3650	0.1407	0.0000	0.0051	0.8622
0.4239	0.4766	0.1515	0.0000	0.0069	0.7389
0.3436	0.5422	0.1482	0.0000	0.0081	0.6287
0.2711	0.6083	0.1881	0.0000	0.0102	0.7654
0.0000	0.7784	0.2868	0.0000	0.0110	0.6978

**Tabel IV. 13** Hasil Korelasi Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Terner  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K dengan Persamaan UNIQUAC

<b>Korelasi UNIQUAC</b>					
<b>Fase Organik</b>			<b>Fase Aqueous</b>		
<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>
1.0000	0.0000	0.1508	0.0000	0.0000	0.8473
0.7938	0.1763	0.1596	0.0000	0.0040	0.8141
0.6471	0.2888	0.1676	0.0000	0.0066	0.7894
0.5320	0.3580	0.1816	0.0000	0.0079	0.7755
0.3894	0.4382	0.1982	0.0000	0.0090	0.7484
0.3142	0.4964	0.1894	0.0000	0.0095	0.6369
0.2276	0.5122	0.2709	0.0000	0.0116	0.8724
0.0000	0.6380	0.3620	0.0000	0.0078	0.7113



**Gambar IV. 7** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternern  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi NRTL



**Gambar IV. 8** Diagram Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternern  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Tert-Butanol (2) + Air (3) pada Suhu 303.15 K; (▪) Data Eksperimen; (○) Data Kalkulasi; (—) Tie Line Eksperimen; (---) Tie Line Korelasi UNIQUAC

Dari kedua diagram terner di atas, terlihat bahwa kelarutan antara  $\beta$ -Caryophyllene + Air tidak saling larut,  $\beta$ -Caryophyllene + Tert-Butanol larut sempurna dan Tert-Butanol + Air yang larut sebagian, sehingga diagram terner yang dimiliki oleh sistem ini yaitu Treyball tipe II, sama seperti sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air.

Dari Gambar IV.7 dan IV.8 dapat terlihat bahwa untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Tert-Butanol + Air juga memiliki diagram terner hasil perhitungan NRTL yang lebih mendekati hasil eksperimen daripada hasil perhitungan dengan parameter UNIQUAC. Hal ini menyerupai hasil eksperimen dan perhitungan dari sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air yang memiliki hasil perhitungan dengan parameter NRTL yang lebih baik daripada hasil perhitungan dengan parameter UNIQUAC. Dari diagram terner tersebut, dapat terlihat bahwa kelarutan antara  $\beta$ -Caryophyllene dengan tert-butanol lebih baik daripada kelarutan antara  $\beta$ -Caryophyllene dengan ethanol pada Gambar IV.3 dan tidak lebih baik daripada kelarutan antara  $\beta$ -Caryophyllene dengan 1-oktanol pada Gambar IV.5. Bila melihat perbandingan Gambar IV.5 dan IV.7, pada Gambar IV.5 menunjukkan bahwa  $\beta$ -Caryophyllene lebih larut pada 1-oktanol dibandingkan dengan pada tert-butanol. Hal ini membuktikan bahwa 1-oktanol dengan rantai hidrokarbon yang lebih panjang, bersifat lebih non-polar sehingga melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene dengan lebih baik daripada tert-butanol yang memiliki rantai hidrokarbon yang lebih pendek. Akan tetapi, bila dibandingkan dengan diagram terner sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air,  $\beta$ -Caryophyllene lebih cenderung larut pada tert-butanol daripada  $\beta$ -Caryophyllene pada ethanol, karena pada fraksi tertentu,  $\beta$ -Caryophyllene masih hanya larut sebagian pada ethanol. Hal ini membuktikan bahwa  $\beta$ -Caryophyllene cenderung untuk larut pada pelarut non polar dengan rantai karbon yang lebih panjang, seperti 1-oktanol dan tert-butanol.

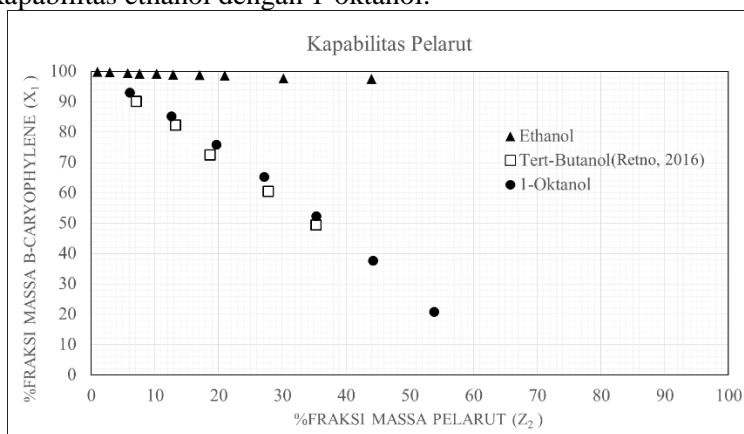
Model persamaan UNIQUAC dapat diaplikasikan pada campuran dengan range yang cukup luas dengan hanya membutuhkan dua parameter (Abrams dan Prausnitz, 1975) dan merupakan model yang didasari pada interaksi grup di dalam komponen-komponen yang bereaksi dimana parameter model dihitung berdasarkan hasil eksperimen sehingga model ini mampu memberikan hasil yang cukup akurat.

Perhitungan parameter untuk model NRTL juga sama seperti pada model UNIQUAC yaitu berdasarkan hasil eksperimen, namun berdasarkan parameter  $\alpha_{ij}$  (*nonrandomness factor*). Persamaan NRTL merupakan persamaan yang diturunkan berdasarkan konsep *local composition* yang dipelopori oleh Wilson. Persamaan Wilson dengan dua parameter yang tidak dapat digunakan untuk perhitungan multikomponen sistem kesetimbangan uap-cair, gagal sepenuhnya dalam perhitungan untuk sistem kesetimbangan cair-cair bahkan untuk sistem biner. Persamaan Van Laar dan Margules dapat diaplikasikan untuk sistem LLE namun sering kali memberikan hasil yang tidak memuaskan. Pada tahun 1968, persamaan NRTL dengan tiga parameter dikemukakan dan menghasilkan pengembangan yang besar dalam merepresentasikan kesetimbangan cair-cair sistem terner dengan menggunakan parameter biner. Namun hasil perhitungan pada model ini sensitif terhadap pemilihan parameter-parameter binernya khususnya pada parameter yang mewakili komponen-komponen yang hanya larut sebagian (Renon dan Prausnitz, 1968). Model ini pun merupakan model yang cukup baik untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air dilihat dari nilai RMSD yang kecil.

#### **IV.4 Kapabilitas Ethanol dan 1-Oktanol Sebagai Pelarut**

Dalam hal pemisahan  $\beta$ -Caryophyllene dari minyak cengkeh, kapabilitas pelarut memegang peranan penting. Kapabilitas pelarut ditunjukkan dengan seberapa besar zat tersebut mampu memisahkan  $\beta$ -Caryophyllene dari minyak

cengkeh. Dalam hal ini, penelitian ini ingin membandingkan kapabilitas ethanol dengan 1-oktanol.



**Gambar IV. 9** Grafik Kapabilitas Ethanol, Tert-Butanol, dan 1-Oktanol sebagai Pelarut terhadap  $\beta$ -Caryophyllene Hasil Eksperimen pada Suhu 303,15 K dalam Fase Organik

Pelarut 1-oktanol dipilih karena dapat menguap secara cepat dengan rate penguapan 0.007 dan relatif tidak beracun, sehingga baik untuk digunakan sebagai pelarut khususnya untuk melarutkan minyak. Pelarut ethanol dipilih pula untuk membandingkan kemampuan hidrokarbon rantai pendek terhadap hidrokarbon rantai panjang (1-oktanol). Sedangkan air pada kedua sistem ini digunakan untuk melarutkan komponen-komponen lain serta membantu proses ekstraksi.

Pada Gambar IV.9 menunjukkan perbandingan antara kemampuan ethanol, tert-butanol dan 1-oktanol sebagai pelarut terhadap  $\beta$ -Caryophyllene melalui grafik yang merepresentasikan fraksi massa variable awal ethanol, tert-butanol, dan 1-oktanol sebagai titik absis dan fraksi massa  $\beta$ -Caryophyllene hasil eksperiment sebagai titik ordinat. Pada Gambar IV.9 terlihat bahwa ethanol sebagai pelarut mampu melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene hingga 100% dengan penambahan ethanol pada



range fraksi massa antara 0-10,33%, selebihnya dari 10,33% terlihat bahwa  $\beta$ -Caryophyllene yang dilarutkan menurun drastis. Sehingga dapat dikatakan, untuk melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene secara menyeluruh membutuhkan jumlah ethanol kurang dari 10% dari fraksi massa campuran. Sedangkan pada 1-oktanol, kemampuan melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene maksimal yang dicapai adalah melarutkan 93%  $\beta$ -Caryophyllene dengan penambahan 6% fraksi massa 1-oktanol. Dari perbandingan ini, terlihat bahwa sebagai pelarut, ethanol memiliki kemampuan melarutkan yang lebih baik dibandingkan 1-oktanol meskipun ethanol bersifat lebih polar bila dibandingkan dengan 1-oktanol.

Selain itu, grafik tersebut juga menunjukkan bahwa tert-butanol memiliki kapabilitas yang kurang baik dari ethanol dan lebih baik dari 1-oktanol dalam melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene. Pada penambahan 0.1%, tert-butanol mampu melarutkan  $\beta$ -Caryophyllene secara optimal. Akan tetapi, seiring dengan bertambahnya fraksi tert-butanol, semakin menurun pula  $\beta$ -Caryophyllene yang *ter-recovery* oleh pelarut.

## **BAB 5**

### **KESIMPULAN**

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Didapatkan data LLE untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan untuk sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada suhu 303.15 K dan tekanan atmosferik.
2. Berdasarkan grafik kapabilitas antar Ethanol dan 1-Oktanol, didapatkan hasil bahwa pelarut yang lebih baik digunakan untuk merecovery  $\beta$ -Caryophyllene dari campuran  $\beta$ -Caryophyllene dan air adalah Ethanol.
3. Data LLE sistem ternary  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air yang diteliti dapat direpresentasikan dengan baik menggunakan korelasi NRTL dan UNIQUAC dengan RMSD masing-masing 1.1% dan 2.03%. Sedangkan pada sistem ternary  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air yang diteliti juga dapat direpresentasikan dengan baik menggunakan korelasi NRTL dan UNIQUAC dengan RMSD masing-masing 1.1% dan 4.3%.

**( Halaman ini sengaja dikosongkan )**

## DAFTAR PUSTAKA

- Amiarsi, D., Yulianingsih dan Sabari S.D. 2006. *Pengaruh Jenis dan Perbandingan Pelarut terhadap Hasil Ekstraksi Minyak Atsiri Mawar*. J. Hort. 16, 356-359.
- Cháfer, A., R. Munoz, M.C. Burguet dan A. Berna. 2004. *The influence of the temperature on the liquid liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H<sub>2</sub>O*. Fluid Phase Equilibria. 224, 251-256.
- Cháfer, A., J. Torre, R. Munoz dan M.C. Burguet. 2005. *Liquid liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures*. Fluid Phase Equilibria. 238, 72-76.
- Day, R.A. dan A.L. Underwood. 1983. *Analisa Kimia Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.
- Day, R.A. dan A.L. Underwood. 1999. *Kimia Analisis Kuantitatif*. Jakarta: Erlangga.
- Fessenden, Ralph J. dan Joan S. Fessenden. 1986. *Kimia Organik Edisi Ketiga*. Jakarta: Erlangga
- Gertsch, J, M. Leonti, S. Raduner, I. Racz, J.Z. Chen, X.Q. Xie, K.H. Altmann, M. Karsak, dan A. Zimmer. 2008.  *$\beta$ -Caryophyllene is a Dietary Cannabinoid*. Proc. Natl. Acad. Sci. 105, 9099-9104.
- Ghelardini, C, N. Galeotti, D.C. Mannelli, G. Mazzanti, dan A. Bartolini. 2001. *Local Anaesthetic Activity of Beta-Caryophyllene*. Farmaco. 56, 387-389.
- Ginting, R.R., A. Mustain dan G. Wibawa. 2017. *Determination of Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Dimethyl Carbonate + 2-Methyl-1-Propanol or 2-Methyl-2-Propanol + Water Systems at T= 303.115 and 313.15 K*. J. Chem. Eng. Data. 62, 463-468.
- Goto, M, A. Terada, N. Kitajima, S. Machmudah, M. Tanaka, dan M. Sasaki. 2009. *Cold-Pressed Yuzu Oil Fractination Using Countercurrent Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction Column*. Sep. Purif. Technol. 71, 107-113.

- Haryadi, W. 1990. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Hunt, C. 1988. *The Encyclopedia Dictionary of Science*. Oxford: Equinox (Oxford) Ltd.
- Hwang, I. C., S.J. Park, K.J. Han, dan S.J. In. 2012. *Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Dimethyl Carbonate + C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alcohols + Water at 298.15 K and Atmospheric Pressure*. J Ind Eng Chem. 18, 499-503.
- Jamshidi, R., Z. Afzali, dan D. Afzali. 2009. *Chemical Composition of Hydrodistillation Essential Oil of Rosemary in Different Origins in Iran and Comparison with Other Countries*. Am. Eurasian. J. Agric. Sci. 5, 78 – 81.
- Ketaren, S. 1985. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI Press.
- Kubo, I, S. K. Chaudhuri, Y. Kubo, Y. Sanchez, T. Ogura, T. Saito, H. Ishikawa, dan H. Haraguchi. 1996. *H. Cytotoxic and Antioxidative Sesquiterpenoids from Heterotheca Inuloides*. Planta Med. 62, 427-430.
- Kuswandi, K., A. Kurnia, dan A. Widiadhana. 2009. *Keseimbangan Cair-Cair Sistem Eugenol  $\beta$ -caryophyllene + Ethanol + Air pada rentang Temperatur 303-323 K*. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia.
- Kuswandi, K., dan E. Naryono. 2011. *Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Eugenol + Ethanol + Water at Temperatures 303.15, 313.15, and 323.15 K*. I. RE. CH. E. 3, 663-667.
- Li, H., dan K. Tamura. 2008. *Ternary Liquid-Liquid Equilibria for (Water + Terpene + 1-Propanol Or 1-Butanol) Systems at The Temperature 298.15 K*. Fluid Phase Equilib. 263, 223-230.
- Martin, S., E. Padilla, M.A. Icete, J. Galvez, J. Jimenez, dan Z. Zarznelo. 1993. *Anti Inflammatory Activity of The*

- Essential Oil of Bupleurum Fruitescens*. *Planta Med.* 59, 533-536.
- Muchalal, M. dan Trisulistyaningsih Rahayu. 2002. *Isolation and Identification of Main and Side Products from Addition Reaction of Caryophyllene Oxide by Formic Acid*. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2(3), 155-160.
- Nagar, K. 2000. *Essential Oils Handbook*. India: National Institute of Industrial Research.
- Nurhaen, Dessy Winarsii, dan Ahmad Ridhany. 2016. *Isolasi dan Identifikasi Komponen Kimia Minyak Atsiri dari Daun, Batang dan Bunga Tumbuhan Salembangu (Melissa sp.)*. *Online Journal of Natural Science*, 5(2), 149-157.
- Parker, S. P. 1994. *Mc Graw-Hill Dictionary of Chemistry*. New York: McGraw-Hill.
- Poling, B. E., R.C. Reid, J.M. Prausnitz dan J.P. O'Connell. 2001. *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill.
- Prashar, A., I.C. Locke, dan C.S. Evans. 2004. *Cytotoxicity of Lavender Oil and Its Major Components to Human Skin Cells*. *Cell Prolif.* 37, 221-229.
- Pratiwi, Luluk, Muhammad Saifur Rachman dan Nur Hidayati. 2016. *Ekstraksi Minyak Atsiri dari Bunga Cengkeh dengan Pelarut Etanol dan n-Heksana*. The 3<sup>rd</sup> University Research Colloquium 2016, 655-661.
- Renon, H., dan J.M. Prausnitz. 1968. *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. *AIChE J.*, 14, 135-144.
- Santoso, Joko, Fajar Mardhi Hutama, Fatina Anesya Lystyoarti, dan Lidya Linda Nilatari. 2012. *Ekstraksi Minyak Atsiri dari Daun dan Batang Cengkeh dengan Metode Hydrodistillation dan Steam-Hydro Distillation untuk Meningkatkan Nilai Tanaman Cengkeh dan Menentukan Proses Ekstraksi Terbaik*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

- Selin, Sahin, S. Ismail Kirbaslar dan Mehmet Bilgin. 2008. *(Liquid+Liquid) Equilibria of (Water+Lactic Acid+Alcohol) Ternary Systems*. J. Chem. Thermodynamics, 41, 97-102.
- Singh, G., P. Marimuthu, C.S. Heluani, dan C. Catalan. 2006. *Antioxidant and Biocidal Activities of Carum Nigrum (Seed) Essential Oil, Oleoresin, and Their Selected Components*. J. Agric. Food. Chem. 54, 174-181.
- Sinuraya, Santo Zeno Vinansius. 2013. *Proses Pemurnian Minyak Atsiri*. Jatinangor: Universitas Padjajaran.
- Svehla, G. 1979. *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro*. Jakarta: PT. Kalman Media Pusaka.
- Treybal, Robert E. 1981. *Mass-Transfer Operations, Third Edition*. Singapore: McGraw Hill Book Co.
- Wenqiang, G., L. Shufen, Y. Ruixiang, T. Shaokun, Q. Can. 2007. *Comparison of Essential Oils of Clove Buds Extracted with Supercritical Carbon Dioxide and Other Three Traditional Extraction Methods*. Food Chem. 4, 1558-1564.
- Wibawa, G. 2012. *Aplikasi Termodinamika untuk Proses Industri Kimia*. Surabaya: ITS Press.
- Winkelman, et.al. 2009. *Binary, Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibria in 1-Butanol, Oleic Acid, Water and n-Heptane Mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 284, 71-79.

## DAFTAR NOTASI

$a_{ij}$	= Parameter aktivitas campuran biner (K)
$f_i$	= Fugasitas komponen murni i
G, g	= Energi Gibbs molar
$G^E$	= Energi Gibbs <i>excess</i>
j	= Parameter Persamaan UNIQUAC
K	= Konstanta kesetimbangan
l	= Parameter Persamaan UNIQUAC
n	= Jumlah mol
P	= Tekanan absolut (kPa)
$P_i^{\text{sat}}$	= Tekanan uap jenuh komponen I (kPa)
q	= Luas permukaan molekular pada persamaan UNIQUAC
R	= Konstanta gas ideal ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
r	= Volume molekular pada persamaan UNIQUAC
T	= Temperatur (K)
$V_i$	= Volum molar komponen I ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
$x_i$	= Fraksi mol komponen fase liquida pada kesetimbangan
z	= Fraksi mol <i>overall</i> komponen
RMSD	= <i>Root Mean Square Deviation</i>

### Huruf Greek

$\alpha$	= <i>Non-Randomness Factor</i> , Parameter untuk persamaan NRTL
$\beta$	= Split Fraction
$\gamma$	= Koefisien aktivitas
$\theta$	= <i>Area fraction</i>
$\phi$	= Fraksi segmen ( <i>volume fraction</i> )
$\phi$	= Koefisien fugasitas
$\Sigma$	= Notasi Penjumlahan
$\tau$	= Konstanta empiris untuk persamaan NRTL dan UNIQUAC



**Superscript**

C	= <i>Combinatorial</i>
E	= Ekses
L	= Liquida
S	= <i>Saturated</i>
V	= Fase uap
R	= Residual
0	= Keadaan standar
-	= Properti parsial
^	= Properti dalam larutan
a	= Fase Organik
b	= Fase Aqueous

**Subscript**

i, j, k, l	= Komponen dalam campuran
e	= Kondisi kesetimbangan
m	= Pencampuran ( <i>mixing</i> )

## APPENDIKS

### 1. Perhitungan Mol Masing-Masing Komponen Dalam Sampel

Diambil contoh perhitungan sampel LLE sistem terner  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada suhu 303.15 K.

Diketahui :

- Densitas  $\beta$ -Caryophyllene = 0.90276 g/ml
- Densitas 1-Oktanol = 0.8268 g/ml
- Densitas Air = 1 g/ml
- BM  $\beta$ -Caryophyllene = 204.36 g/mol
- BM 1-Oktanol = 130.231 g/mol
- BM Air = 18.0153 g/mol
- Massa  $\beta$ -Caryophyllene = 0 g
- Massa 1-Oktanol = 22.69109 g
- Massa Air = 12.5553 g

Perhitungan mol komponen pada titik ke-1 sebagai contoh :

$$\begin{aligned} \text{Mol } \beta\text{-Caryophyllene } (n_1) &= \frac{\text{massa } \beta\text{-Caryophyllene}}{\text{BM } \beta\text{-Caryophyllene}} \\ &= \frac{0}{204.36} \\ &= 0 \text{ mol} \end{aligned}$$

Dengan cara yang sama didapatkan mol 1-Oktanol ( $n_2$ ) dan mol Air ( $n_3$ ), yaitu:

$$n_2 = 0.174237 \text{ mol}$$

$$n_3 = 0.696949 \text{ mol}$$

Menghitung fraksi mol overall ( $z_i$ ) untuk masing-masing komponen dalam sampel:

$$\begin{aligned} \text{Mol total } (n_{\text{total}}) &= n_1 + n_2 + n_3 \\ &= 0 \text{ mol} + 0.174237 \text{ mol} + 0.696949 \text{ mol} \\ &= 0.871186 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$Z_{\beta\text{-Caryophyllene}} (z_1) = \frac{n_1}{n_{\text{total}}} = \frac{0 \text{ mol}}{0.871186 \text{ mol}} = 0$$

Dengan cara yang sama diperoleh  $z$  untuk masing-masing komponen dalam setiap sampel yang kemudian akan digunakan

untuk menghitung kesetimbangan dengan model NRTL dan UNIQUAC.

## 2. Hasil analisa eksperimen dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC)

Sampel-sampel dari percobaan yang telah dilakukan selanjutnya dianalisa dengan menggunakan *Gas Chromatography* (GC) agar komposisi tiap-tiap komponen dapat diketahui. Berikut ini merupakan prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap sampel menggunakan *Gas Chromatography* (GC) :

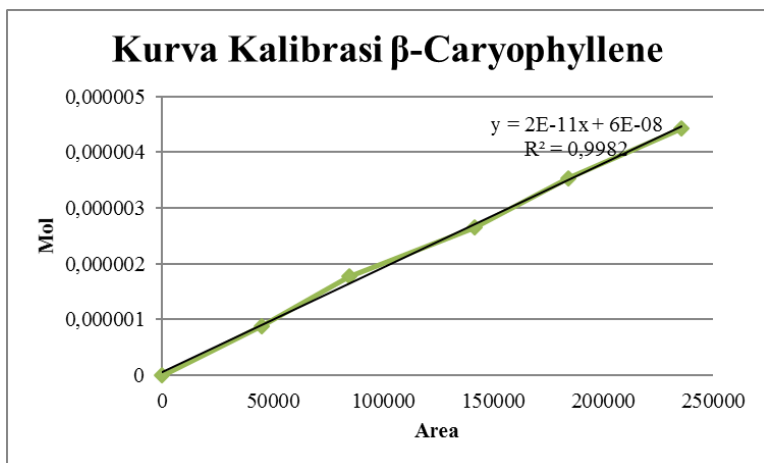
### a. Perhitungan Kurva Kalibrasi

Kurva Kalibrasi menggunakan metode kalibrasi *single* fraksi mol sebagai contoh digunakan perhitungan kalibrasi biner  $\beta$ -Caryophyllene sebagai berikut :

- Menginjeksikan  $\beta$ -Caryophyllene ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 0,2 - 1  $\mu\text{L}$  dengan *increment* 0,2  $\mu\text{L}$
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area dan *retention time*
- Membuat kurva kalibrasi untuk mendapatkan persamaan regresi untuk kalibrasi *single*  $\beta$ -Caryophyllene dengan memplot fraksi area terhadap fraksi mol dari data berikut:

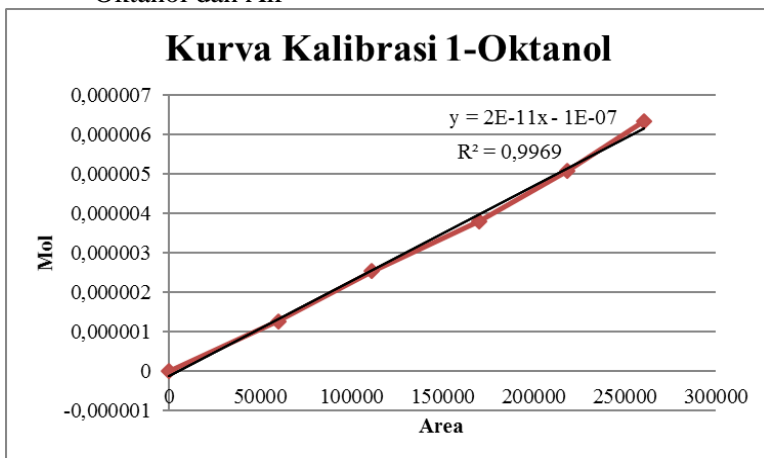
**Tabel A.1** Volume Injek dan Area  $\beta$ -Caryophyllene

Volume Injek ( $\mu\text{L}$ )	Massa (g) ( $V \times \rho$ )	Mol (massa/BM)	Area
0,2	0.00018	8,835E-07	45156,25
0,4	0.00036	1,767E-06	84647
0,6	0.00054	2,6505E-06	141474
0,8	0.00072	3,534E-06	184281
1	0.0009	4,4175E-06	235324

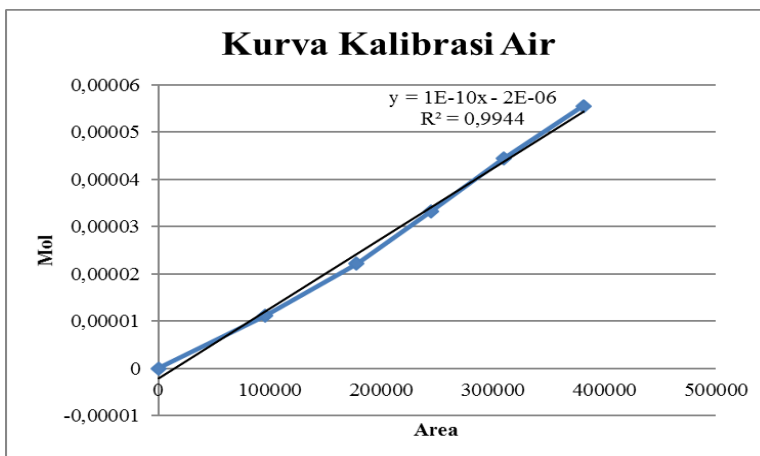


**Gambar A.1** Kurva Kalibrasi *Single*  $\beta$ -Caryophyllene

- Melakukan cara yang sama untuk kalibrasi *single* 1-Oktanол dan Air



**Gambar A.2** Kurva Kalibrasi *Single* 1-Oktanол



**Gambar A.3** Kurva Kalibrasi *Single* H<sub>2</sub>O

b. Perhitungan Komposisi Eksperimen

- Menginjeksikan sampel fase organik ke dalam *Gas Chromatography* sebanyak 1  $\mu$ L
- Dari hasil analisa *Gas Chromatography* didapatkan area masing-masing komponen
- Mensubstitusi fraksi area masing-masing komponen ke persamaan regresi hasil dari kalibrasi untuk mendapatkan fraksi mol masing-masing komponen.

**Tabel A.2** Hasil Perhitungan Komposisi Sampel 2 Fase Organik  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada Temperatur 303.15 K

Komponen	Area	Mol	Fraksi Mol
$\beta$ -Caryophyllene	32636.55	7,12731E-07	0.1184
1-Oktanol	208768.4	4,07537E-06	0.6777
Air	10581.35	1,22658E-06	0.2039
<b>Total</b>		6,01467E-06	1

### 3. Menghitung Parameter NRTL

Untuk mencari parameter NRTL kita tentukan terlebih dahulu nilai  $\alpha = 0.2 - 0.47$  sesuai komponen campuran. Setelah itu diambil nilai awal harga parameter yang akan ditrial, antara lain  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$  yang akan digunakan menghitung  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  dengan persamaan sebagai berikut :

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT} \quad (1)$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT} \quad (2)$$

Setelah didapatkan  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  , maka langkah selanjutnya adalah menghitung  $G_{ij}$  dan  $G_{ji}$ :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij}) \quad (3)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha\tau_{ji}) \quad (4)$$

Dimana:

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

Kemudian parameter-parameter tersebut digunakan untuk menghitung  $\ln \gamma_i$  :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (5)$$

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F1):

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^b}{x_i^a} \right| \quad (6)$$

Selanjutnya adalah meminimalkan nilai F untuk mendapatkan parameter yang sesuai. Setelah itu melakukan trial nilai  $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$ , dan  $\beta$ . Kemudian menghitung nilai  $K_i$  dengan persamaan berikut :

$$K_i = \frac{x_i^a}{x_i^b} = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} \quad (7)$$

$$\text{Neraca Massa Total} : F_i = L^a + L^b$$

$$\text{Neraca Massa Komponen} : F_i z_i = L^a x_1^a + L^b x_1^b$$

$$L^b = F_i - L^a$$

$$F_i z_i = L^a x_1^a + (F_i - L^a) x_1^b$$

Dibagi dengan  $F_i$  akan menghasilkan persamaan :

$$z_i = \frac{L^a}{F_i} x_i^a + (1 - \frac{L^a}{F_i}) x_i^b$$

$$\text{Dimana } \beta = \frac{L^a}{F_i} \text{ dan } x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

Sehingga :

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) x_i^b$$

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) \frac{x_i^a}{K_i}$$

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + K_i \beta - \beta} = \frac{z_i K_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (8)$$

Maka dapat dilakukan perhitungan fraksi mol fase aqueous :

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i} \quad (9)$$

Kemudian menghitung  $\ln \gamma_i$  dengan persamaan NRTL diatas.

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F2):

$$F2(\gamma_i^a, \gamma_i^b, \gamma_j^a, \gamma_j^b, \gamma_k^a, \gamma_k^b, \beta) = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1)\beta + 1} \quad (10)$$

Dan juga harus memenuhi syarat :

$$\frac{x_i^a}{x_i^b} - \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} = 0 \quad (11)$$

$$\ln \gamma_{trial} = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (12)$$

$$\beta = \beta_{trial} - \frac{F2}{F2'} \quad (13)$$

$$\text{Dimana } F2' = - \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[(K_i - 1)\beta + 1]^2}$$

Nilai  $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$ , dan  $\beta$  pada persamaan di atas ditrial sehingga untuk mendapat nilai  $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$ , dan  $\beta$  yang sesuai dilakukan *solver* dengan meminimalkan nilai *objective function* (F2).

#### 4. Menghitung Parameter UNIQUAC

Untuk menghitung parameter UNIQUAC, yang akan dicari adalah  $u_{ij}$  dan  $u_{ji}$  dimana data ini kemudian digunakan untuk menghitung  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  dengan persamaan sebagai berikut:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}}{RT}\right) \quad (14)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji}}{RT}\right) \quad (15)$$

Kemudian dihitung nilai  $l_i$ ,  $r_i$ , dan  $q_i$  dimana  $r_i$  adalah parameter volume komponen  $i$  dan  $q_i$  adalah parameter luasan komponen  $i$ .

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (16)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (17)$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (18)$$

Setelah didapatkan harga-harga parameter diatas, langkah selanjutnya adalah menghitung nilai  $\gamma_i$  dengan persamaan:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (19)$$

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (20)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (22)$$

Dimana nilai  $z=10$

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F1):

$$F(\gamma_i^a, \gamma_i^b, x_i^a, x_i^b) = \left| \frac{\gamma_i^a}{\gamma_i^b} - \frac{x_i^a}{x_i^b} \right| \quad (23)$$

Selanjutnya adalah meminimalkan nilai  $F$  untuk mendapatkan parameter yang sesuai. Setelah itu melakukan trial nilai  $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$ , dan  $\beta$ . Kemudian menghitung nilai  $K_i$  dengan persamaan berikut :

$$K_i = \frac{x_i^a}{x_i^b} = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} \quad (24)$$

Neraca Massa Total :  $F_i = L^a + L^b$

Neraca Massa Komponen :  $F_i z_i = L^a x_{1i}^a + L^b x_{1i}^b$

$$L^b = F_i - L^a$$

$$F_i z_i = L^a x_{1i}^a + (F_i - L^a) x_{1i}^b$$



Dibagi dengan  $F_i$  akan menghasilkan persamaan :

$$z_i = \frac{L^a}{F_i} x_i^a + (1 - \frac{L^a}{F_i}) x_i^b$$

$$\text{Dimana } \beta = \frac{L^a}{F_i} \text{ dan } x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i}$$

Sehingga :

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) x_i^b$$

$$z_i = \beta x_i^a + (1 - \beta) \frac{x_i^a}{K_i}$$

$$x_i^a = \frac{z_i K_i}{1 + K_i \beta - \beta} = \frac{z_i K_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (25)$$

Maka dapat dilakukan perhitungan fraksi mol fase aqueous :

$$x_i^b = \frac{x_i^a}{K_i} \quad (26)$$

Kemudian menghitung  $\ln \gamma_i$  dengan persamaan UNIQUAC diatas.

Kemudian menghitung nilai *objective function* (F2):

$$F2(\gamma_i^a, \gamma_i^b, \gamma_j^a, \gamma_j^b, \gamma_k^a, \gamma_k^b, \beta) = \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i - 1) z_i}{(K_i - 1) \beta + 1} \quad (27)$$

Dan juga harus memenuhi syarat :

$$\frac{x_i^a}{x_i^b} - \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a} = 0 \quad (28)$$

$$\ln \gamma_{trial} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j + q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (29)$$

$$\beta = \beta_{trial} - \frac{F2}{F2'} \quad (30)$$

$$\text{Dimana } F2' = - \sum_{i=1}^3 \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[(K_i - 1) \beta + 1]^2}$$

Nilai  $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$ , dan  $\beta$  pada persamaan di atas ditrial sehingga untuk mendapat nilai  $\ln \gamma_i^a, \ln \gamma_i^b, \ln \gamma_j^a, \ln \gamma_j^b, \ln \gamma_k^a, \ln \gamma_k^b$ , dan  $\beta$  yang sesuai dilakukan *solver* dengan meminimalkan nilai *objective function* (F2).

## 5. Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Setelah mendapatkan komposisi kesetimbangan masing-masing komponen, langkah selanjutnya yaitu mengevaluasi hasil *fitting* parameter dengan menggunakan perhitungan deviasi, dalam hal ini adalah *root mean square deviations* (RMSD). Persamaannya sebagai berikut :

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2 \quad (31)$$

Dimana k dan n adalah jumlah *tie line*; i adalah jumlah komponen dan j adalah jumlah fase. Setelah itu menghitung nilai RMSD dengan persamaan,

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}} \quad (32)$$

## 6. Contoh Perhitungan

### 6.1 Perhitungan Menggunakan Persamaan NRTL

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model NRTL untuk sampel  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanол + Air pada suhu 303.15 K. Diketahui dari data eksperimen sample 1:

$$\begin{aligned} x_1^a &= 0 \\ x_2^a &= 0.689329 \\ x_3^a &= 0.302577 \\ x_1^b &= 0 \\ x_2^b &= 0 \\ x_3^b &= 1 \end{aligned}$$

ditetapkan harga  $\alpha = 0,33$ ;  $R = 1.987$ ;  $T = 303.15$  K.

Langkah pertama yaitu trial harga  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$  sehingga didapatkan nilai  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  dengan persamaan (1) dan (2) sehingga diperoleh :

Komponen	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$
<b>1-2</b>	2.034274	2.696288
<b>1-3</b>	6.408387	6.408387
<b>2-3</b>	8.392046	8.392046

Langkah selanjutnya adalah menghitung  $G_{ij}$  dan  $G_{ji}$  dengan persamaan (3) dan (4) sehingga diperoleh :

Komponen	$G_{ij}$	$G_{ji}$
<b>1-2</b>	0.513733	0.413621
<b>1-3</b>	0.495845	0.122677
<b>2-3</b>	0.784563	0.064076

Setelah didapatkan harga parameter di atas, kemudian menghitung  $\ln \gamma_i$  dengan menggunakan persamaan (5) sehingga diperoleh :

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_1^a &= 7.285952 \\
 \ln \gamma_2^a &= 0.436048 \\
 \ln \gamma_3^a &= 1.194878 \\
 \ln \gamma_1^b &= 8.550903 \\
 \ln \gamma_2^b &= 3.419446 \\
 \ln \gamma_3^b &= 0
 \end{aligned}$$

Selanjutnya meminimalkan nilai F1 dengan persamaan (6) sehingga didapatkan parameter interaksi  $a_{ij}$  dan  $a_{ji}$  yang sesuai yaitu :

Komponen	$a_{ij}$	$a_{ji}$
<b>1-2</b>	1225.363	1624.1334
<b>1-3</b>	1290.564	3860.15
<b>2-3</b>	446.3736	5055.025

Setelah itu melakukan trial  $\ln \gamma_1^a, \ln \gamma_1^b, \ln \gamma_2^a, \ln \gamma_2^b, \ln \gamma_3^a, \ln \gamma_3^b$ , dan  $\beta$ . Kemudian menghitung  $K_i$  dengan persamaan (7)

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

Diperoleh :

$$\begin{aligned}
 K_1 &= 3.54292 \\
 K_2 &= 19.75484 \\
 K_3 &= 0.302741
 \end{aligned}$$

Dari data awal diketahui:

$$z_1 = 0$$

$$z_2 = 0.2000$$

$$z_3 = 0$$

Kemudian menghitung komposisi kesetimbangan dengan perhitungan pada persamaan (8) dan persamaan (9). Setelah dilakukan solver untuk mendapatkan nilai minimal F2 pada persamaan (10) dan memenuhi syarat persamaan (11), (12) dan (13) dengan mengganti  $\ln \gamma_1^a, \ln \gamma_1^b, \ln \gamma_2^a, \ln \gamma_2^b, \ln \gamma_3^a, \ln \gamma_3^b$ , dan  $\beta$  dan didapatkan komposisi kesetimbangan yaitu :

$$x_1^a = 0.02196183$$

$$x_2^a = 0.6834972$$

$$x_3^a = 0.294541$$

$$x_1^b = 0.007513$$

$$x_2^b = 0.034599$$

$$x_3^b = 0.972914$$

#### Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Untuk menghitung nilai objection function (OF) dengan memasukkan data eksperimen:

$$x_1^a = 0$$

$$x_2^a = 0.689329$$

$$x_3^a = 0.302577$$

$$x_1^b = 0$$

$$x_2^b = 0$$

$$x_3^b = 1.0000$$

Dan data hasil perhitungan:

$$x_1^a = 0.02196183$$

$$x_2^a = 0.6834972$$

$$x_3^a = 0.294541$$

$$x_1^b = 0.007513$$

$$x_2^b = 0.034599$$

$$x_3^b = 0.972914$$

Menggunakan persamaan (31)

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2$$

Langkah selanjutnya yaitu menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan :

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}}$$

Sehingga didapatkan harga RMSD sebesar 1.0856 %.

## 6.2 Perhitungan Menggunakan Persamaan UNIQUAC

Berikut adalah contoh perhitungan prediksi kesetimbangan dengan model NRTL untuk sampel  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada suhu 303,15 K. Diketahui dari data eksperimen sample 1:

$$x_1^a = 0$$

$$x_2^a = 0,6893$$

$$x_3^a = 0,3025$$

$$x_1^b = 0$$

$$x_2^b = 0$$

$$x_3^b = 1$$

Ditetapkan harga  $R=1$ ;  $T=303.15$  K

Langkah pertama yaitu trial harga  $u_{ij}$  dan  $u_{ji}$  sehingga didapatkan nilai  $\tau_{ij}$  dan  $\tau_{ji}$  dengan persamaan (14) dan (15) sehingga diperoleh :

Komponen	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$
<b>1-2</b>	1.05437E-13	6.723752155
<b>1-3</b>	3.04345E-22	1.315107609
<b>2-3</b>	2.10E-42	1.620102324

Diketahui data parameter luasan dan volume:

$$r_1 = 9.1945$$

$$r_2 = 6.6219$$

$$r_3 = 0.9200$$

$$q_1 = 7.364$$

$$q_2 = 5.828$$

$$q_3 = 1.400$$

Kemudian dihitung nilai  $l_i$ ,  $\phi_i$ , dan  $\theta_i$  menggunakan persamaan (16), (17), dan (18).

$$l_1 = 0.958$$

$$l_2 = -1.6524$$

$$l_3 = -2.32$$

$$\phi_1^a = 0$$

$$\phi_2^a = 0.94252$$

$$\phi_3^a = 0.05747$$

$$\phi_1^b = 0$$

$$\phi_2^b = 0$$

$$\phi_3^b = 1$$

$$\theta_1^a = 0$$

$$\theta_2^a = 0.90464$$

$$\theta_3^a = 0.09538$$

$$\theta_1^b = 0$$

$$\theta_2^b = 0$$

$$\theta_3^b = 1$$

Langkah selanjutnya adalah menghitung  $\ln \gamma_i$  untuk fase atas dan bawah dengan menggunakan persamaan (22) didapatkan:

$$\ln \gamma_1^a = 0$$

$$\ln \gamma_2^a = 2.40539$$

$$\ln \gamma_3^a = 48.6428$$

$$\ln \gamma_1^b = 7.86144$$

$$\ln \gamma_2^b = 3.52456$$

$$\ln \gamma_3^b = 6.94341 \times 10^{-6}$$

Selanjutnya meminimalkan nilai F1 dengan persamaan (16) sehingga didapatkan parameter interaksi  $u_{ij}$  dan  $u_{ji}$  yang sesuai yaitu :

Komponen	$a_{ij}$	$a_{ji}$
<b>1-2</b>	9058.321908	-577.6966926
<b>1-3</b>	15019.22723	-83.03839162
<b>2-3</b>	29092.60981	-146.2666344

Setelah itu melakukan trial  $\ln \gamma_1^a, \ln \gamma_1^b, \ln \gamma_2^a, \ln \gamma_2^b, \ln \gamma_3^a, \ln \gamma_3^b$ , dan  $\beta$ . Kemudian menghitung  $K_i$  dengan persamaan (24)

$$K_i = \frac{\gamma_i^b}{\gamma_i^a}$$

$$K_1 = 2595.2655$$

Dengan cara yang sama didapatkan :

$$K_2 = 3.0623$$

$$K_3 = 7.493E - 22$$

Dari data awal diketahui:

$$z_1 = 0$$

$$z_2 = 0.2$$

$$z_3 = 0.8$$

Kemudian menghitung komposisi kesetimbangan dengan perhitungan persamaan (25) dan persamaan (26). Setelah dilakukan solver untuk mendapatkan nilai minimal F2 dengan persamaan (27) dan memenuhi syarat persamaan (28), (29), dan (30) dengan mengganti  $\ln \gamma_1^a, \ln \gamma_1^b, \ln \gamma_2^a, \ln \gamma_2^b, \ln \gamma_3^a, \ln \gamma_3^b$ , dan  $\beta$  dan didapatkan komposisi kesetimbangan yaitu :

$$x_1^a = 0$$

$$x_2^a = 0.6098$$

$$x_3^a = 0.3901$$

$$x_1^b = 0$$

$$x_2^b = 0.1991$$

$$x_3^b = 0.8008$$

### Perhitungan Deviasi Hasil Percobaan dengan Hasil Perhitungan

Untuk menghitung nilai objection function (OF) dengan memasukkan data eksperimen:

$$x_1^a = 0$$

$$x_2^a = 0.6893$$

$$x_3^a = 0.3025$$

$$x_1^b = 0$$

$$x_2^b = 0$$

$$x_3^b = 1$$

Dan data hasil perhitungan

$$x_1^a = 0$$

$$x_2^a = 0.6098$$

$$x_3^a = 0,3901$$

$$x_1^b = 0$$

$$x_2^b = 0.1991$$

$$x_3^b = 0.8008$$

Menggunakan persamaan (31):

$$OF = \sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2$$

Setelah mendapatkan parameter, langkah selanjutnya yaitu menghitung RMSD dengan menggunakan persamaan (32):

$$\%RMSD = 100\% \times \sqrt{\frac{\sum_k^n \sum_i^3 \sum_j^2 [x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}]^2}{6n}}$$

Sehingga didapatkan harga RMSD sebesar 4.3468 %.



**Tabel A.3** Fitting Parameter Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) Menggunakan Model NRTL pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

$a_{12}$	$a_{21}$	$a_{13}$	$a_{31}$	$a_{23}$	$a_{32}$
1326,027501	-2164,635711	-204,594006	3431,805394	671,1576169	1134,353143

Komp	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$G_{ij}$	$G_{ji}$	$\alpha$
1 dan 2	2,201390519	-3,59359706	0,355350646	5,413983949	0,47
1 dan 3	-0,339654573	5,697275394	1,173085128	0,068720283	
2 dan 3	1,114215212	1,883184361	0,592337042	0,412675452	

Sample	$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
1	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,9973	5,6769	5,3600	0,9244	0,0000
2	0,9939	0,0061	0,0000	0,0000	0,0444	0,9556	0,0003	2,9228	2,6977	5,9632	0,9063	0,0142
3	0,9856	0,0144	0,0000	0,0000	0,1343	0,8657	0,0014	2,8230	0,7774	6,6344	0,6895	0,3507
4	0,9767	0,0233	0,0000	0,0000	0,2174	0,7826	0,0035	2,7220	-0,2545	6,8971	0,4900	0,9945
5	0,9702	0,0298	0,0000	0,0000	0,2812	0,7188	0,0057	2,6500	-0,7239	6,9555	0,3677	1,6091
6	0,9661	0,0339	0,0000	0,0014	0,3443	0,6542	0,0073	2,6054	-0,9461	6,9098	0,2738	2,2635
7	0,9576	0,0424	0,0000	0,0008	0,4272	0,5720	0,0112	2,5167	-1,2788	6,7524	0,1798	3,1482
8	0,9492	0,0508	0,0000	0,0018	0,5037	0,4945	0,0157	2,4323	-1,4986	6,4883	0,1192	3,9519
9	0,9426	0,0574	0,0000	0,0009	0,5694	0,4297	0,0198	2,3670	-1,6218	6,2009	0,0803	4,6233
10	0,9055	0,0945	0,0000	0,0054	0,6813	0,3133	0,0493	2,0374	-1,8473	5,4757	0,0390	5,6935
11	0,8962	0,1038	0,0000	0,0121	0,7828	0,2052	0,0582	1,9630	-1,8340	4,5699	0,0181	6,5837

**Tabel A.4** Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3)  
Menggunakan Model NRTL pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$\beta$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
1	0,85	0	0,15	0,8527	0,0000	0,1260	0,0032
2	0,84	0,01	0,15	0,8413	166,9944	0,0000	0,0000
3	0,82	0,03	0,15	0,8260	521,2003	0,0450	0,0002
4	0,79	0,06	0,15	0,7872	1177,9307	0,0319	0,0000
5	0,77	0,08	0,15	0,7711	5690,6029	0,0402	0,0000
6	0,74	0,11	0,15	0,6871	2886,9216	0,0440	0,0000
7	0,71	0,14	0,15	0,6483	0,0004	41,4942	0,0000
8	0,66	0,19	0,15	0,2898	0,0009	61,2232	0,0000
9	0,61	0,24	0,15	0,3389	0,0014	58,4209	0,0000
10	0,48	0,37	0,15	0,4700	0,0015	3,9394	5,6399
11	0,25	0,6	0,15	0,5125	0,0000	2,1993	1,0378

**Tabel A.5** Fitting Parameter dan Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) Menggunakan Model NRTL pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

[illegible]

**Tabel A.6** Fitting Parameter Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

$\mathbf{a_{12}}$	$\mathbf{a_{21}}$	$\mathbf{a_{13}}$	$\mathbf{a_{31}}$	$\mathbf{a_{23}}$	$\mathbf{a_{32}}$	
-17,90478272	-31,29163501	207,6588461	1166,040895	110,4936363	168,5368084	
Komponen	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	Komponen	$r_i$	$q_i$	$l_i$
<b>1 dan 2</b>	1,060841492	1,108737103	$\beta$ -Caryophyllene	9,1945	7,3640	0,9580
<b>1 dan 3</b>	0,504088407	0,021356148	Ethanol	2,5755	2,588	-1,638
<b>2 dan 3</b>	0,694554235	0,573526081	Air	0,9200	1,4000	-2,3200

Sample	$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$\phi_1^a$	$\phi_2^a$	$\phi_3^a$	$\phi_1^b$	$\phi_2^b$	$\phi_3^b$
1	1,0000	0,0000	0	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000
2	0,9939	0,0061	0	0,0000	0,0444	0,9556	0,9983	0,0017	0,0000	0,0000	0,1152	0,8848
3	0,9856	0,0144	0	0,0000	0,1343	0,8657	0,9959	0,0041	0,0000	0,0000	0,3029	0,6971
4	0,9767	0,0233	0	0,0000	0,2174	0,7826	0,9934	0,0066	0,0000	0,0000	0,4375	0,5625
5	0,9702	0,0298	0	0,0000	0,2812	0,7188	0,9915	0,0085	0,0000	0,0000	0,5227	0,4773
6	0,9661	0,0339	0	0,0014	0,3443	0,6542	0,9903	0,0097	0,0000	0,0088	0,5904	0,4007
7	0,9576	0,0424	0	0,0008	0,4272	0,5720	0,9878	0,0122	0,0000	0,0046	0,6733	0,3220
8	0,9492	0,0508	0	0,0018	0,5037	0,4945	0,9852	0,0148	0,0000	0,0093	0,7335	0,2572
9	0,9426	0,0574	0	0,0009	0,5694	0,4297	0,9832	0,0168	0,0000	0,0047	0,7840	0,2113
10	0,9055	0,0945	0	0,0054	0,6813	0,3133	0,9716	0,0284	0,0000	0,0239	0,8384	0,1377
11	0,8962	0,1038	0	0,0121	0,7828	0,2052	0,9686	0,0314	0,0000	0,0479	0,8706	0,0815

**Tabel A.7** Fitting Parameter Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$\theta_1^a$	$\theta_2^a$	$\theta_3^a$	$\theta_1^b$	$\theta_2^b$	$\theta_3^b$	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
1	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,9045	4,4351	9,6543	-1,9483	0,0000
2	0,9979	0,0021	0,0000	0,0000	0,0791	0,9209	-0,0033	2,2894	4,2847	9,3769	0,1424	-0,0039
3	0,9949	0,0051	0,0000	0,0000	0,2229	0,7771	-0,0078	2,2762	4,0969	8,8658	0,0678	-0,0081
4	0,9917	0,0083	0,0000	0,0000	0,3393	0,6607	-0,0124	2,2621	3,9192	8,4443	0,0351	-0,0122
5	0,9893	0,0107	0,0000	0,0000	0,4197	0,5803	-0,0158	2,2516	3,7988	8,1489	0,0225	-0,0167
6	0,9878	0,0122	0,0000	0,0059	0,4903	0,5039	-0,0179	2,2449	3,7264	7,1320	0,0098	-0,0112
7	0,9847	0,0153	0,4187	0,9847	0,5781	0,4187	-0,0221	2,2312	0,0000	6,6615	0,0102	-2,4308
8	0,9816	0,0184	0,3446	0,9816	0,6488	0,3446	-0,0262	2,2176	0,0000	6,2019	0,0087	-2,4499
9	0,9790	0,0210	0,2889	0,9790	0,7077	0,2889	-0,0294	2,2066	0,0000	5,9542	0,0106	-2,4775
10	0,9646	0,0354	0,1956	0,9646	0,7865	0,1956	-0,0461	2,1444	0,0000	5,3146	0,0111	-2,4850
11	0,9609	0,0391	0,1196	0,9609	0,8434	0,1196	-0,0499	2,1286	0,0000	4,7529	0,0179	-2,4763

**Tabel A.8** Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3)  
Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$	$\beta$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
1	0,85	0,00	0,15	0,0000	0,9045	4,4351	9,6543	-1,9483	0,0000	0,8602	15588,0457	0,0577	0,0119
2	0,84	0,01	0,15	-0,0033	2,2894	4,2847	9,3769	0,1424	-0,0039	0,8550	11851,2044	0,1168	0,0137
3	0,82	0,03	0,15	-0,0078	2,2762	4,0969	8,8658	0,0678	-0,0081	0,8422	7140,6422	0,1099	0,0165
4	0,79	0,06	0,15	-0,0124	2,2621	3,9192	8,4443	0,0351	-0,0122	0,8231	4706,6582	0,1079	0,0196
5	0,77	0,08	0,15	-0,0158	2,2516	3,7988	8,1489	0,0225	-0,0167	0,8079	3514,7352	0,1076	0,0220
6	0,74	0,11	0,15	-0,0179	2,2449	3,7264	7,1320	0,0098	-0,0112	0,7832	1273,9734	0,1070	0,0238
7	0,71	0,14	0,15	-0,0221	2,2312	0,0000	6,6615	0,0102	-2,4308	0,7857	799,2419	0,1085	0,0880
8	0,66	0,19	0,15	-0,0262	2,2176	0,0000	6,2019	0,0087	-2,4499	0,7297	506,7976	0,1098	0,0863
9	0,61	0,24	0,15	-0,0294	2,2066	0,0000	5,9542	0,0106	-2,4775	0,6742	396,9015	0,1112	0,0840
10	0,48	0,37	0,15	-0,0461	2,1444	0,0000	5,3146	0,0111	-2,4850	0,5321	212,8791	0,1185	0,0833
11	0,25	0,60	0,15	-0,0499	2,1286	0,0000	4,7529	0,0179	-2,4763	0,2699	121,8498	0,1212	0,0841



**Tabel A.9** Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + Ethanol (2) + Air (3)  
Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$x_1^a$ calc	$x_2^a$ calc	$x_3^a$ calc	$x_1^b$ calc	$x_2^b$ calc	$x_3^b$ calc	$F_1$	$F_2$	$F_3$	OF
1	0,9881	0,0000	0,0119	0,0001	0,0000	0,9999	0,0000	0,0000	0	1,9762
2	0,9821	0,0048	0,0131	0,0019	0,0408	0,9572	0,0000	0,0239	0	1,8904
3	0,9724	0,0132	0,0144	0,0067	0,1198	0,8735	0,0000	0,0005	0	1,7259
4	0,9604	0,0244	0,0152	0,0000	0,2258	0,7769	0,0000	0,0001	0	1,5198
5	0,9534	0,0308	0,0157	0,0000	0,2866	0,7145	0,0000	0,0002	0	1,3958
6	0,9457	0,0391	0,0152	0,0014	0,3660	0,6371	0,4156	0,0067	0	1,2390
7	0,9027	0,0507	0,0466	0,0035	0,4673	0,5292	0,1404	0,0080	0	0,9683
8	0,9016	0,0595	0,0388	0,0078	0,5422	0,4501	0,0021	0,0074	0	0,8307
9	0,9005	0,0666	0,0329	0,0090	0,5988	0,3922	0,8401	0,0096	0	0,7286
10	0,8931	0,0825	0,0244	0,0103	0,6968	0,2928	0,0607	0,0250	0	0,5483
11	0,8880	0,0953	0,0167	0,0142	0,7866	0,1993	0,2448	0,0081	0	0,3900
RMSD (%)									2,033	

**Tabel A.10** Fitting Parameter Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) Menggunakan Model NRTL pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

$a_{12}$	$a_{21}$	$a_{13}$	$a_{31}$	$a_{23}$	$a_{32}$
1225.363381	1624.133411	1290.564	3860.1499	446.37365	5055.0247

Komp	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$G_{ij}$	$G_{ji}$	$\alpha$
1 dan 2	2,034274045	2,696287888	0,51373314	0,413621312	
1 dan 3	2,142516162	6,408386957	0,49584525	0,122676996	0,33
2 dan 3	0,741042483	8,39204573	0,784563128	0,064076374	

Sample	$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
1	0	0,6893	0,3025	0	0	1	7,2859	0,4360	1,1948	8,5509	3,4194	0
2	0,1185	0,6775	0,2039	0	0	1	6,7298	0,2580	1,6291	8,5509	3,4194	0
3	0,2417	0,6089	0,1494	0	0	1	6,2993	0,1767	1,9576	8,5509	3,4194	0
4	0,3819	0,5344	0,0836	0	0	1	5,9564	0,0833	2,6035	8,5509	3,4194	0
5	0,5179	0,4247	0,0572	0	0	1	5,5185	0,0885	3,0098	8,5509	3,4194	0
6	0,6482	0,3187	0,0330	0	0	1	5,0112	0,1540	3,5821	8,5509	3,4194	0
7	0,7639	0,2032	0,0328	0	0	1	4,0655	0,4115	3,6309	8,5509	3,4194	0
8	0,8610	0,0952	0,0437	0	0	1	2,4175	1,3509	3,2051	8,5509	3,4194	0
9	0,9423	0	0,0576	0	0	1	0,0646	6,4842	3,1001	8,5509	3,4194	0

**Tabel A.11** Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3)  
Menggunakan Model NRTL pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$\beta$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
1	0,00	0,20	0,80	0,254895181	3,542919918	19,75484141	0,302741016
2	0,025	0,175	0,8	0,229254229	6,178555697	23,60391214	0,196095125
3	0,05	0,15	0,8	0,214811988	9,502917112	25,60161899	0,141188966
4	0,075	0,125	0,8	0,207528118	13,38875712	28,10858853	0,074007161
5	0,1	0,1	0,8	0,206457739	20,74611703	27,9637777	0,049297944
6	0,125	0,075	0,8	0,201442217	34,45519213	26,19166262	0,027815112
7	0,15	0,05	0,8	0,19886113	88,70511608	20,24462057	0,02648998
8	0,175	0,025	0,8	0,202073214	460,9958856	7,913184824	0,040552639
9	0,2	0	0,8	0,212242229	4847,578284	0,04666528	0,04504031



**Tabel A.13** Fitting Parameter Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

$a_{12}$	$a_{21}$	$a_{13}$	$a_{31}$	$a_{23}$	$a_{32}$
9058,321908	-577,69669	15019,22723	-83,03839162	29092,60981	-146,2666344

Komponen	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	Komponen	$r_i$	$q_i$	$l_i$
<b>1 dan 2</b>	1,05437E-13	6,723752155	$\beta$ -Caryophyllene	9,1945	7,3640	0,9580
<b>1 dan 3</b>	3,04345E-22	1,315107609	1-Oktanol	6,6219	5,828	-1,6524
<b>2 dan 3</b>	2,10E-42	1,620102324	Air	0,9200	1,4000	-2,3200

Sample	$x_1^a$	$x_2^a$	$x_3^a$	$x_1^b$	$x_2^b$	$x_3^b$	$\phi_1^a$	$\phi_2^a$	$\phi_3^a$	$\phi_1^b$	$\phi_2^b$	$\phi_3^b$
1	0	0,6893	0,30257	0	0	1	0	0,9425	0,0574	0	0	1
2	0,11849	0,67757	0,20393	0	0	1	0,18902	0,77842	0,03254	0	0	1
3	0,23479	0,59159	0,17360	0	0	1	0,34618	0,62820	0,02561	0	0	1
4	0,38190	0,53440	0,08368	0	0	1	0,49268	0,49651	0,01080	0	0	1
5	0,50629	0,41524	0,07846	0	0	1	0,62258	0,36775	0,00965	0	0	1
6	0,64822	0,31872	0,03305	0	0	1	0,7357	0,26053	0,00375	0	0	1
7	0,76398	0,20316	0,03285	0	0	1	0,83624	0,16015	0,00359	0	0	1
8	0,90039	0,09960	0	0	0	1	0,92620	0,07379	0	0	0	1
9	0,94233	0	0,05766	0	0	1	0,99391	0	0,00608	0	0	1

**Tabel A.14** Fitting Parameter Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3) Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$\theta_1^a$	$\theta_2^a$	$\theta_3^a$	$\theta_1^b$	$\theta_2^b$	$\theta_3^b$	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$
1	0,0000	0,9046	0,0954	0	0	1	0,0000	2,4054	48,6428	7,8614	3,5246	0,0000
2	0,1709	0,7732	0,0559	0	0	1	0,2675	0,0000	1,5380	4,5767	2,6229	0,0002
3	0,3190	0,6361	0,0448	0	0	1	0,3948	0,0000	1,7383	11,4864	3,4909	0,0002
4	0,4653	0,5153	0,0194	0	0	1	0,4253	0,0000	2,4681	13,3058	3,3875	0,0004
5	0,5957	0,3867	0,0176	0	0	1	0,3642	0,0000	2,5297	14,2139	3,0532	0,0008
6	0,7149	0,2782	0,0069	0	0	1	0,2683	0,0000	3,3962	15,0472	2,9871	0,0012
7	0,8206	0,1727	0,0067	0	0	1	0,2272	0,0000	3,4049	15,4877	2,7891	0,0013
8	0,9195	0,0805	0,0000	0	0	1	0,0000	0,1032	12,0807	7,4057	2,7505	0,0034
9	0,9885	0,0000	0,0115	0	0	1	0,0000	0,1024	2,8556	6,8703	3,7637	0,0035

**Tabel A.15** Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3)  
Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	$z_1$	$z_2$	$z_3$	$\ln \gamma_1^a$	$\ln \gamma_2^a$	$\ln \gamma_3^a$	$\ln \gamma_1^b$	$\ln \gamma_2^b$	$\ln \gamma_3^b$	$\beta$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
1	0	0,2	0,8	0,0000	2,4054	48,6428	7,8614	3,5246	0,0000	0,0021	2595,266	3,062	0,000
2	0,025	0,175	0,8	0,2675	0,0000	1,5380	4,5767	2,6229	0,0002	0,2002	74,384	13,776	0,215
3	0,05	0,15	0,8	0,3948	0,0000	1,7383	11,4864	3,4909	0,0002	0,2245	65617,936	32,814	0,176
4	0,075	0,125	0,8	0,4253	0,0000	2,4681	13,3058	3,3875	0,0004	0,2021	392569,932	29,591	0,085
5	0,1	0,1	0,8	0,3642	0,0000	2,5297	14,2139	3,0532	0,0008	0,1997	1034817,498	21,183	0,080
6	0,125	0,075	0,8	0,2683	0,0000	3,3962	15,0472	2,9871	0,0012	0,1933	2620733,715	19,829	0,034
7	0,15	0,05	0,8	0,2272	0,0000	3,4049	15,4877	2,7891	0,0013	0,1964	4241748,146	16,266	0,033
8	0,175	0,025	0,8	0,0000	0,1032	12,0807	7,4057	2,7505	0,0034	0,1939	1645,344	14,115	0,000
9	0,2	0	0,8	0,0000	0,1024	2,8556	6,8703	3,7637	0,0035	0,2114	963,249	38,908	0,058

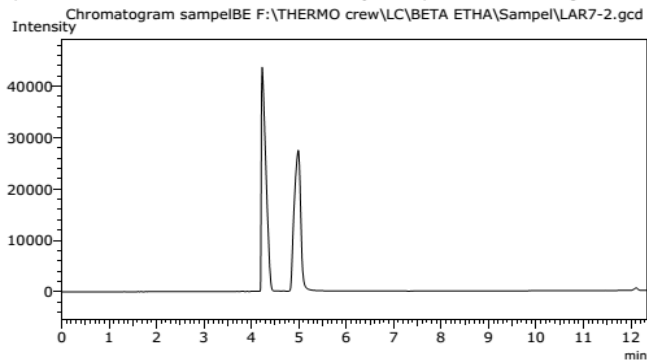


**Tabel A.16** Perhitungan Komposisi Untuk Sistem  $\beta$ -Caryophyllene (1) + 1-Oktanol (2) + Air (3)  
Menggunakan Model UNIQUAC pada Suhu 303.15 K dengan Parameter Suhu 303.15 K

Sample	x <sub>1</sub> <sup>a</sup> calc	x <sub>2</sub> <sup>a</sup> calc	x <sub>3</sub> <sup>a</sup> calc	x <sub>1</sub> <sup>b</sup> calc	x <sub>2</sub> <sup>b</sup> calc	x <sub>3</sub> <sup>b</sup> calc	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	F <sub>3</sub>	OF
1	0,000	0,610	0,390	0,000	0,199	0,801	0	0,0104	0,0273	0,3909
2	0,118	0,678	0,204	0,002	0,049	0,949	0,0130	0,0027	0,0473	2,66E-06
3	0,223	0,605	0,173	0,000	0,018	0,982	2,71E-05	0,0037	0,0463	7,16E-08
4	0,371	0,546	0,083	0,000	0,018	0,982	9,55E-05	0,0196	0,0344	6,65E-08
5	0,501	0,421	0,078	0,000	0,020	0,980	0,0003	0,0416	0,0312	6,24E-07
6	0,647	0,320	0,033	0,000	0,016	0,984	0,0005	0,04942	0,0164	5,55E-08
7	0,764	0,203	0,033	0,000	0,013	0,987	0,0009	0,0614	0,0131	2,78E-07
8	0,900	0,100	0,000	0,001	0,007	0,992	0,0002	0,0708	9,13E-08	6,88E-06
9	0,942	0,000	0,058	0,001	0,000	0,999	0,9989	0	0,9423	2,41E-07
<b>RMSD (%) 4,346</b>										

# LAMPIRAN

Sample Information  
 Analysis Date & Time : 6/29/2017 1:25:29 PM  
 User Name : Admin  
 Sample Name : sampelBE  
 Data Name : F:\THERMO crew\LC\BETA ETHA\Sampel\LAR7-2.gcd  
 Method Name : C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\THERMO crew  
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project1\Laporan Hasil Analisis.gcr

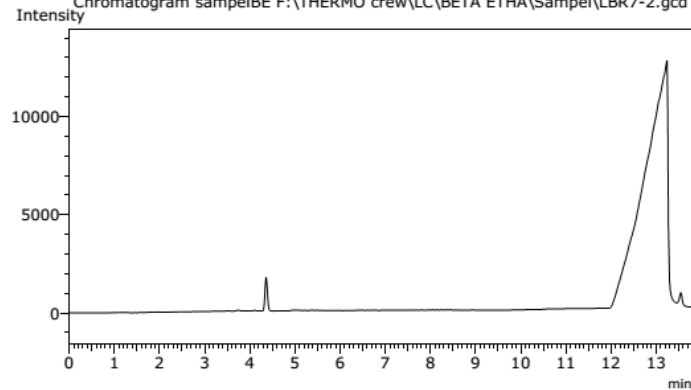


Peak Table - Channel 1						
Peak#	Ret Time	Area	Height	Conc.	Units	Name
1	4.226	291218	43532	0.000		
2	4.987	258739	27346	0.000		
3	12.112	2473	470	0.000		

**Gambar B.1** Analisa GC pada sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air fase aqueous

Sample Information  
 Analysis Date & Time : 6/29/2017 1:40:02 PM  
 User Name : Admin  
 Sample Name : sampelBE  
 Data Name : F:\THERMO crew\LC\BETA ETHA\Sampel\LBR7-2.gcd  
 Method Name : C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\THERMO crew  
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project1\Laporan Hasil Analisis.gcr

Chromatogram sampelBE F:\THERMO crew\LC\BETA ETHA\Sampel\LBR7-2.gcd

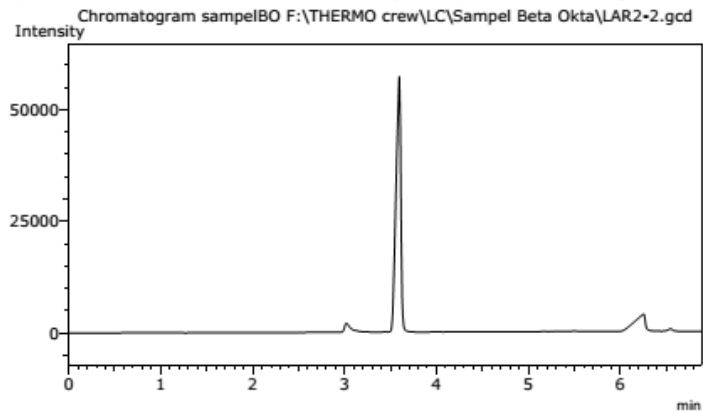


Peak Table - Channel 1

Peak #	Ret Time	Area	Height	Conc	Units	Name
1	4.359	6451	1704	0.000		
2	13.237	446009	12523	0.000		
3	13.546	3557	698	0.000		

**Gambar B.2** Analisa GC pada sistem  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air fase organik

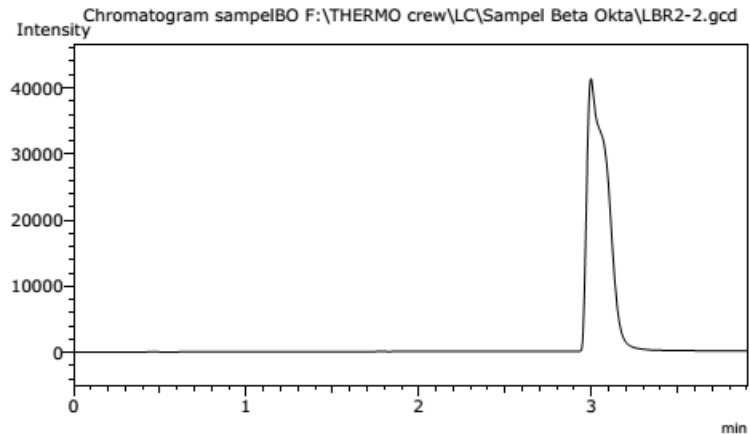
Sample Information  
 Analysis Date & Time : 6/11/2017 11:19:23 PM  
 User Name : Admin  
 Sample Name : sampelBO  
 Data Name : F:\THERMO crew\LC\Sampel Beta Okta\LAR2-2.gcd  
 Method Name : C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\THERMO c  
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project1\Laporan Hasil Analisis.gcr



Peak Table - Channel 1						
Peak#	Ret Time	Area	Height	Conc.	Units	Name
1	3.020	10250	1986	0.000		
2	3.594	207606	56688	0.000		
3	6.251	32374	3874	0.000		
4	6.544	2031	528	0.000		

**Gambar B.3** Analisa GC pada sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air fase organik

Sample Information  
 Analysis Date & Time : 6/11/2017 11:40:12 PM  
 User Name : Admin  
 Sample Name : sampelBO  
 Data Name : F:\THERMO crew\LC\Sampel Beta Okta\LBR2-2.gcd  
 Method Name : C:\Documents and Settings\Administrator\My Documents\THERMO crew\GCsolution\Data\Project1\Laporan Hasil Analisis.gcr  
 Report Name : C:\GCsolution\Data\Project1\Laporan Hasil Analisis.gcr



Peak Table - Channel 1						
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Units	Name
1	2.998	334928	41150	0.000		

**Gambar B.4** Analisa GC pada sistem  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air fase aqueous

## **JAWABAN DAN REVISI ATAS PERTANYAAN DAN KOMENTAR PENGUJI**

### **1. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA**

1). Gambar 4.1, untuk larutan biner ethanol-air seharusnya larut sempurna. (Halaman 37-38)

→ Larutan biner ethanol dan air larut sempurna. Namun, dari Gambar IV.1 terlihat bahwa pada sisi ethanol-air terdapat titik-titik fraksi hasil eksperimen. Kami sudah mengupayakan supaya titik-titik tersebut tidak menempel, namun tidak ada perubahan. Hal ini sudah kami konsultasikan dengan Prof. Kuswandi.

2). Gambar 4.2, tidak jelas. (Halaman 38-39)

→ Gambar plot diagram terner hasil titrasi sistem B-Caryophyllene + Ethanol + Air dihilangkan. Sebagai gantinya, kami memberikan penjelasan mengenai metode ini berdasarkan Tabel IV.2.

3). Paragraph 1 halaman 41, komponen tidak larut sempurna maksudnya apa? (Halaman 40)

→ Maksud dari tidak larut sempurna disini adalah komponen larut sebagian, bukan tidak larut.

4). Penulisan nomor halaman di Appendiks.

→ Penulisan nomor halaman berlanjut dari daftar notasi, tidak perlu menggunakan huruf di depan (misal A-60, B-61 tetapi 60, 61).

5). Tabel tidak boleh terpisah.

→ Tabel dijadikan satu halaman.

## **2. Dr. Ir. Sri Rachmania Juliastuti, M.Eng.**

1). Halaman 53 tentang titik didih supaya dihilangkan saja karena penelitian ini tentang ekstraksi, tidak ada hubungannya dengan titik didih.

→ Sudah kami revisi dengan menghilangkan keterangan mengenai titik didih.

2). 1-Oktanол yang mempunyai kapabilitas kurang dari air, mengapa tetap dipakai? Jelaskan lebih dulu tentang kelarutan.

→ Pada halaman 53, kami menjelaskan mengapa kami menggunakan ethanol, 1-oktanол dan pengaruh air dalam proses ekstraksi.

3). Pada halaman 48, beri besaran deviasinya.

## BIODATA PENULIS



**Lettizia Kris Harjanto**, lahir di Solo, 11 Agustus 1995. Penulis menempuh pendidikan formal yang dimulai di SD Kristen Kalam Kudus Surakarta (2001-2007), dilanjutkan sekolah menengah pertama di SMP Pangudi Luhur Bintang Laut Surakarta (2007-2010), kemudian dilanjutkan pendidikan menengah atas di SMA Negeri 3 Surakarta (2010–2013). Penulis melanjutkan ke jenjang perguruan tinggi dengan mengambil jurusan S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Jurusan Teknik Kimia pada tahun 2013. Pada akhir studi penulis memilih Termodinamika untuk menyelesaikan tugas akhir dan skripsi. Bersama partner dan dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng dan Rizky Tetrisyanda S.T.,M.T. Penulis berhasil menyelesaikan Pra-Desain Pabrik “Integrasi Mini LNG *Plant* dan Regasifikasi *Storage Unit*” dan skripsi berjudul “Kesetimbangan Cair-Cair Sistem Ternary  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktan + Air pada Suhu 303,15 K dan Tekanan Atmosfer”. Penulis berhasil menyelesaikan pendidikan tingginya pada tahun 2017.

Email : [lettiziaakris@gmail.com](mailto:lettiziaakris@gmail.com)



## BIODATA PENULIS



**Maria Dominica Citta Nirmala Wibowo** lahir pada tanggal 25 Agustus 1995 di kota Bandung, Jawa Barat dan merupakan anak ke-2 dari 4 bersaudara. Penulis menempuh pendidikan menengahnya di SMP Tarakanita I Jakarta Selatan dan SMA Kolese Gonzaga Jakarta Selatan. Pada tahun 2013, penulis mulai melanjutkan pendidikan S1 di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Fakultas Teknologi Industri, Program Studi Teknik Kimia, sampai dengan terselesaikannya buku ini. Penulis menjalani kerja praktek di PT. PERTAMINA (Persero) *Refinery Unit V*, Balikpapan. Dan pada akhir studinya, Laboratorium Termodinamika Teknik Kimia dipilih untuk pengerjaan tugas akhir. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Desain Pabrik “Integrasi Mini LNG *Plant* dan Regasifikasi *Storage Unit*” dan skripsi yang berjudul “Keseimbangan Cair-Cair Sistem Ternary  $\beta$ -Caryophyllene + Ethanol + Air dan  $\beta$ -Caryophyllene + 1-Oktanol + Air pada Suhu 303,15 dan Tekanan Atmosferik” dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng. dan Rizky Tetrisyanda, S.T., M.T. Penulis berhasil menyelesaikan pendidikan tingginya pada tahun 2017. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email : [mdcittanw@gmail.com](mailto:mdcittanw@gmail.com).